

10

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/93677 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 25/04,
C09B 67/20, C09D 11/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06059

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Mai 2001 (28.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 28 411.6 8. Juni 2000 (08.06.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NYSSSEN, Peter-Roger
[BE/DE]; Magnolienstrasse 6, 41542 Dormagen (DE).
ZIMMERMANN, Manfred [DE/DE]; Hindemithstrasse
30, 40789 Monheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SOLID PREPARATIONS

(54) Bezeichnung: FESTSTOFFPRÄPARATIONEN

(57) Abstract: The invention relates to solid preparations containing a) a solid phase of at least one organic active ingredient compound, b) an organic water-dispersible carrier medium containing a water-immiscible organic solvent and a surface-active agent which is soluble therein, c) an aqueous carrier medium containing a fully water-soluble surface-active agent, and d) optionally, a dispersing agent for the solid phase in the organic carrier medium.

(57) Zusammenfassung: Feststoffpräparationen enthaltend a) eine feste Phase wenigstens einer organischen Wirkstoff-Verbindung, b) ein organisches, in Wasser dispergierbares Trägermedium enthaltend ein in Wasser nicht mischbares organisches Lösungsmittel und ein darin lösliches oberflächenaktives Mittel, c) ein wässriges Trägermedium enthaltend ein in Wasser vollständig lösliches oberflächenaktives Mittel, und d) gegebenenfalls ein Dispergiermittel für die feste Phase in dem organischen Trägermedium.

WO 01/93677 A1

Feststoffpräparationen

Die Erfindung betrifft Feststoffpräparationen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung
5 sowie ihre Verwendung.

Feinteilige partikuläre Feststoffpräparationen kommen in vielen Gebieten des täglichen Lebens und der Technik vor und bestehen in den allermeisten Fällen aus Feststoffen, die entweder in wässrigen oder in organischen Trägermedien suspendiert und
10 stabilisiert sind, die in den jeweiligen Anwendungsmedien löslich oder mischbar sind.

Als Beispiele sind zu nennen:

- 15 - Präparationen organischer oder anorganischer Pigmente auf dem Farb-Lack-Gebiet, zur Herstellung von Beschichtungen sowie zur Einfärbung natürlicher oder synthetischer Materialien (vgl. EP-A-735 109).
- Präparationen von Wirkstoffen, die in den jeweiligen Medien unlöslich oder
20 teillöslich sind wie z.B. bio-aktive Wirkstoffe (vgl. WO-A 97/34475)
- Präparationen organischer Farbmittel wie z.B. Dispersionsfarbstoffe oder Pigmente für Tinten, insbesondere Drucktinten, wie z.B. Drucktinten für den InkJet-Druck (vgl. EP-A 518 225).

25

Für eine Reihe von technischen Anwendungen erfüllen jedoch Feststoffsuspensionen nicht die geforderten Eigenschaften und weisen noch gravierende Nachteile auf. Stellvertretend seien hier nur einige Beispiele aus verschiedenen Gebieten genannt:

- 30 a) Feststoffpräparationen von im Anwendungsmedium chemisch nicht-beständigen Feststoffen; so z.B. können derzeit beispielsweise hydrolytisch unbe-

ständige bio-aktive Wirkstoffe nur in organischen Trägermedien eingebracht und zur Anwendung z.B. in Beschichtungen gebracht werden; verbunden damit sind ökologische Nachteile bedingt durch die vielfache Verwendung von flüchtigen Lösungsmitteln; die Anwendung insbesondere über wässrige Systeme ist bisher noch nicht zufriedenstellend gelöst.

5

b) Wässrige Formulierungen von in wässrigen Systemen unlöslichen Feststoffen wie z.B. bio-aktive Wirkstoffe besitzen oft noch eine ungenügende biologische Wirkungsstärke im Vergleich zu adäquaten Lösungen der Wirkstoffe in organischen Lösungsmitteln bedingt beispielsweise durch ungenügende Partikelfinheit bzw. Verfügbarkeit der Wirkstoffe auf den zu benetzenden Substraten. Die Zugabe von organischen Träger- bzw. Transportmedien in die wässrigen Präparationen ist aus Stabilitätsgründen nur begrenzt möglich, und gelingt oft nur mit in Wasser löslichen organischen Lösungsmitteln, die in der Regel keine ausreichende bio-aktive oder verstärkende Wirkung besitzen.

10

15

Alternativ verwendet man Lösungen der Wirkstoffe in Lösungsmitteln, die in Wasser emulgierbar sind. Wegen der vielfach begrenzten Löslichkeit der Wirkstoffe in diesen Lösungsmitteln und möglichen ökologischen Problemen ist die Anwendung derartiger Systeme begrenzt. Insbesondere werden noch Präparationen in biologisch gut verträglichen und die bioaktive Wirkung fördernden Lösungsmitteln, wie z.B. natürlichen Ölen, gesucht, die in wässrigen Medien zur Anwendung kommen können.

20

c) Pigmentierte Drucktinten für den Ink Jet Druck basieren heute z.B. auf Suspensionen extrem feinteiliger organischer Pigmente oder Ruß in einem wässrigen Trägermedium (vgl. EP-A 518 225), das neben Wasser erhebliche Anteile verschiedener flüchtiger Lösungsmittel wie z.B. N-Vinylpyrrolidon und Alkohole sowie wasserlösliche oberflächenaktive Mittel zur Stabilisierung der Pigmentteilchen und zur Verbesserung der Substratbenetzung, i.A. Papier oder Textil, enthalten. Diese Drucktinten besitzen noch eine Reihe von Nachteilen, insbesondere hinsichtlich der Wasserechtheit der Drucke, des

25

30

Druckverhaltens und der Brillanz der Farben im Vergleich zu Tinten auf Basis von wasserlöslichen Farbstoffen.

5 In US-A 5 358 555 (Olivetti) wird eine pigmentierte Tinte für den Tinten-
strahldruck auf Basis von Ruß bzw. Pigment in Form einer Mikroemulsion
beschrieben, die aus 3 Phasen zusammengesetzt ist – einer flüssigen
hydrophilen kontinuierlichen Phase (Wasser + wasserlösliche Lösungsmittel),
einer flüssigen hydrophoben diskontinuierlichen (Öl)Phase und einer festen
10 Phase (Pigment), die in die diskontinuierliche Phase dispergiert ist. Man ver-
wendet ein Tensidgemisch aus einem Emulgator zur Erzielung der ge-
wünschten Flüssig-Flüssig-Grenzfläche und einen Coemulgator zur
Stabilisierung der Grenzfläche des Systems. Das Tensidgemisch wird nur
über die hydrophile Phase zugeführt; zusätzlich können den Coemulgatoren
15 vergleichbare Tenside zur Stabilisierung der Pigmente in der diskontinuier-
lichen Phase verwendet werden. Ein Nachteil dieses Systems besteht in der
Tatsache, dass Coemulgatoren verwendet werden, die sowohl in der
hydrophilen wie in der hydrophoben Phase löslich sind, wodurch die Mög-
lichkeit der Instabilität infolge teilweiser Trennung von Feststoff und
disperser hydrophober Phase sowie Koaleszenz oder Entmischung besteht –
20 sei es im Verlauf des Herstellprozesses oder der Lagerung der auf dem
System aufbauenden Drucktinten.

- d) Feststoffpräparationen von nanoskaligen anorganischen Pigmenten wie z.B.
oxidische oder nicht-oxidische Keramiken (vgl. EP-A-915 137, WO-A
25 99/27024), die in wässrigen Systemen angewendet werden können, sind heute
nur in Form wässriger Suspensionen bekannt. Diese sind hinsichtlich ihrer
Stabilität gegen Reaggregation insbesondere bei starker wässriger Ver-
dünnung oder bei Anwesenheit von anorganischen Salzen noch nicht be-
friedigend.

- e) wässrige Pigmentpräparationen zur Einfärbung von wasserbasierenden Holzschutzmitteln wie z.B. chromhaltige oder chromfreie fixierende Wirkstoffsalzlösungen (Imprägniermittel) sowie bindemittelbasierende Lasuren und Deckfarben sind oft nicht ausreichend dispersionsstabil im Anwendungsmedium z.B. aufgrund zu hoher Salzkonzentration, oder zeigen mangelnde Substratbenetzung bzw. Ausflockung der Pigmente (Agglomeration) auf dem Substrat. Besonders auf dem Gebiet der wasserbasierenden Imprägniermittel und Beizen für Holz werden besser penetrierende, agglomeratfreie und intensiver färbende Pigmentpräparationen gesucht.

10

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Formulierungssystem für feinteilige partikuläre Feststoffe aufzuzeigen, das die oben beschriebenen Nachteile in wässrigen Anwendungsmedien adressiert und zu einem großen Teil überwindet.

15

Aufgabe ist insbesondere die Bereitstellung von stabilen Präparationen partikulärer Feststoffe mit einer Wasserlöslichkeit von weniger als 1,0, insbesondere weniger als 0,1 g/l bei 20°C in einem nicht-wasserlöslichen oder – mischbaren, bei Raumtemperatur nicht flüchtigen organischen Lösungsmittel.

20

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die geschilderte Aufgabe mit Feststoffpräparationen gelöst werden kann enthaltend

25

- a) eine feste Phase wenigstens einer organischen Wirkstoff-Verbindung,
- b) ein organisches, in Wasser dispergierbares Trägermedium enthaltend ein in Wasser nicht mischbares organisches Lösungsmittel und ein darin gelöstes oberflächenaktives Mittel, das in dem wässrigen Trägermedium c) eine Löslichkeit von < 1,0 g/l, vorzugsweise < 0,1 g/l bei 20°C besitzt,

- c) ein wässriges Trägermedium enthaltend ein oberflächenaktives Mittel, das in Wasser eine Löslichkeit von $> 10 \text{ g/l}$, insbesondere $> 100 \text{ g/l}$ bei 20°C besitzt und
- 5 d) gegebenenfalls ein Dispergiermittel für die feste Phase in dem organischen Trägermedium.

Durch die Mitanzwesenheit des wässrigen Trägermediums c) bilden die Komponenten a) und b) vorzugsweise zusammen eine homogene diskontinuierliche Phase mit einer
10 Tropfengröße von weniger als $50 \mu\text{m}$, vorzugsweise weniger als $20 \mu\text{m}$ und die Feststoffe der Komponente a) liegen in dem organischen Trägermedium b) dispergiert vor.

Unter organischen Wirkstoff-Verbindungen werden im Rahmen dieser Anmeldungen
15 bioaktive, amorphe oder kristalline synthetische oder natürliche Verbindungen verstanden. Als bioaktive Wirkstoffe seien solche aus der Gruppe der pharmazeutischen Wirkstoffe sowie der Pflanzenschutzmittel, insbesondere Biozide, Mikrobizide, Pestizide, wie Fungizide, Bakterizide, Viruzide, Herbizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Pflanzenwuchsregulatoren und Vogelrepellents sowie Desinfektions-
20 mittel genannt.

Dabei sind insbesondere Wirkstoffe mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 40°C bevorzugt. Besonders bevorzugt sind solche Wirkstoffe mit einer Wasserlöslichkeit von weniger als $1,0 \text{ g/l}$, insbesondere weniger als $0,1 \text{ g/l}$ bei 20°C .

25

Als Beispiele für Fungizide seien genannt:

2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxy-phenyl)-
30 acetamid; Aldimorph, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin, Benalaxyl, Benomyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate,

- Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlorothalonil, Cy-
moxanil, Cyproconazole, Carpropamid,
Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofluanid, Dicloran, Diethofencarb, Difenocona-
zol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,
5 Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,
Fenarimol, Fenbuconazole, Fenhexamid, Fenitropan, Fenspiclonil, Fenpropidin,
Fenpropimorph, Fluazinam, Fludioxonil, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide,
Flutolanil, Flutriafol, Fosetyl-Aluminium, Fththalide, Fuberidazol, Furalaxyl,
Guazatine,
10 Hexaconazol, Hymexazol,
Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan,
Iprovalicarb,
Kresoxim-methyl,
Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam,
15 Metiram, Myclobutanil,
Nuarimol,
Ofurace, Oxadixyl, Oxycarboxin,
Penconazol, Pencycuron, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propiconazole, Pro-
pineb, Pyrifenox, Pyrimethanil,
20 Quintozen (PCNB), Quinoxifen,
Spiroxamine,
Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thio-
phanat-methyl, Thiram, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichla-
mid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,
25 Validamycin A, Vinclozolin,
Zineb, Ziram,
2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-
triazol-3-thion und
1-(3,5-Dimethyl-isoxazol-4-sulfonyl)-2-chlor-6,6-difluor-[1,3]-dioxolo-[4,5-f]-
30 benzimidazol.

Als Beispiele für Bakterizide seien genannt:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Octhilinon, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin und Tecloftalam.

5 Als Beispiele für Insektizide, Akarizide und Nematizide seien genannt:

Abamectin, Alanycarb, Aldicarb, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azocyclotin, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitril, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben,

10 Carbaryl, Carbofuran, Chlorfluazuron, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Clofentezin, Cyromazin,

Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dioxathion, Disulfoton,

Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox,

15 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, Hexaflumuron, Hexythiazox,

20 Imidacloprid, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,

Mecarbam, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Moxidectin,

Naled, NC 184, Nitenpyram,

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M,

25 Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Promecarb, Propoxur, Prothoat, Pymetrozin, Pyridaphenthion, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,

Quinalphos,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos, Spinosad,

Tebufenozide, Tebufenpyrad, Teflubenzuron, Thiacloprid, Thiafenox, Thiamethoxan, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xylylcarb.

5

Als Beispiele für Herbizide seien genannt:

Acetamiprid

Benzosulfuronmethyl

Cyclosulfamuron

10

Flucarbazone

Procarbazone Sodium

Flufenacet

Di flufenican

Propanil

15

Chloridazon

Norflurazon

Desmedipham

Phenmedipham

Alachlor

20

Acetochlor

Butachlor

Metazachlor

Metolochlor

Acifluorfen

25

Bifenox

Chlortoluron

Diuron

Isoproturon

Linuron

30

Dichlobenil

Ioxynil

Mefenacet
Amidosulfuron
Chlorimuron-ethyl
Chlorsulfuron
5 Cinosulfuron
Methylsulfuron-methyl
Nicosulfuron
Primisulfuron
Pyrazosulfuron-ethyl
10 Thiofensulfuron-methyl
Triasulfuron
Tribenuron-methyl
Atrazin
Cyanazin
15 Simazin
Metamitron
Metribuzin
Glufosinate und
Glyphosate.

20

Als Beispiele für Pflanzenwuchsregulatoren seien Chlormequat-methyl und Ethephon genannt.

25

Insbesondere enthält die feste Phase (a) wenigstens eine Wirkstoff-Verbindung mit einer mittleren Partikelgröße (volumenbezogen) von 0,001 bis 50, vorzugsweise 0,01 bis 10 µm.

30

Das erfindungsgemäße disperse 3 Phasensystem liegt vorzugsweise in der Form einer feinteiligen Dispersion vor, wobei das organische Trägermedium b) gegebenenfalls zusammen mit der festen Phase (a) entweder die kontinuierliche Phase oder diskontinuierlich Phase bilden kann. Im Verlauf der Herstellung und Anwendung kann

beispielsweise zunächst die erstgenannte Form vorliegen [c emulgiert in a+b, = W/O], die dann weiter beispielsweise über das Verfahren der Umkehremulsion in die zweite Form überführt werden kann [meist Anwendungsform, a+b emulgiert in c, = O/W]. Als diskontinuierliche Phase können das organische Trägermedium b) und die feste Phase a) im wässrigen Trägermedium c) entweder getrennt vorliegen (feinteiliger Feststoff neben feinteiliger Emulsion) oder eine gemeinsame Phase bilden, wobei feinteilige Feststoffteilchen in Emulsionstropfen dispergiert vorliegen. In einer besonderen Ausführungsform besitzen im letztgenannten Fall die feste Phase (a) und das organische Trägermedium (b) zusammen eine physikalische Dichte (g/cm^3), die dem 0,90 bis 1,1 fachen, vorzugsweise dem 0,95 bis 1,05 fachen und insbesondere dem 0,99 bis 1,01 fachen der Dichte des wässrigen Trägermediums (c) entspricht.

Als O/W bezeichnet man eine Öl in Wasser-Emulsion und als W/O eine Wasser in Öl-Emulsion.

Partikuläre Wirkstoffe (a):

Die partikulären Wirkstoffe der Komponente a) besitzen vorzugsweise einen chem. oder physik. gebundenen Wassergehalt von weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%.

Organisches Trägermedium (b):

Das organische Trägermedium der Komponente b) enthält vorzugsweise

i) mindestens ein organisches Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von $>100^\circ\text{C}$, das in Wasser eine Löslichkeit von $< 1,0 \text{ g/l}$ bei 20°C besitzt und

ii) mindestens ein natürliches oder synthetisches oberflächenaktives Mittel, das in dem Lösungsmittel (i) eine Löslichkeit von $> 10 \text{ g/l}$, vorzugsweise $>100 \text{ g/l}$ bei 20°C besitzt und in Wasser bzw. dem wässrigen Trägermedium c) eine Löslichkeit von $< 1,0 \text{ g/l}$, insbesondere $< 0,1 \text{ g/l}$ bei 20°C besitzt

sowie gegebenenfalls weitere Zuschlagstoffe.

5 In einer besonderen Ausführungsform enthält das organische Trägermedium (b) mehr als 95 Gew.-% der Komponenten i) und ii) bezogen auf das Trägermedium.

10 Als organische Lösungsmittel (i) kommen bevorzugt natürliche, voll- oder halbsynthetische Verbindungen in Frage sowie gegebenenfalls Mischungen dieser Lösungsmittel, in denen die Wirkstoffe der Komponente a) eine Löslichkeit von <150 g/l, vorzugsweise <50g/l bei 20°C besitzen. Bevorzugt kommen bei Raumtemperatur flüssige Lösungsmittel in Betracht aus der Gruppe der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe, insbesondere

- 15 - Öle, wie z.B. Mineralöle, Paraffine, Isoparaffine, vollsynthetische Öle wie Silikonöle, halbsynthetische Öle auf Basis z.B. Glyceride mittlerer und ungesättigter Fettsäuren, etherische Öle,
- Ester von natürlichen oder synthetischen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren, vorzugsweise C₈-C₂₂- insbesondere C₈-C₁₈-Fettsäuren, besonders bevorzugt Rapsölmethylester oder 2- Ethylhexyllaurat,
- 20 - alkylierte Aromaten und deren Gemische ,
- alkylierte Alkohole insbesondere Fettalkohole,
- 25 - durch Hydroformylierung gewonnene lineare, primäre Alkohole,
- Terpenkohlenwasserstoffe und
- 30 - naphthenische Öle wie z.B. Enerthene.

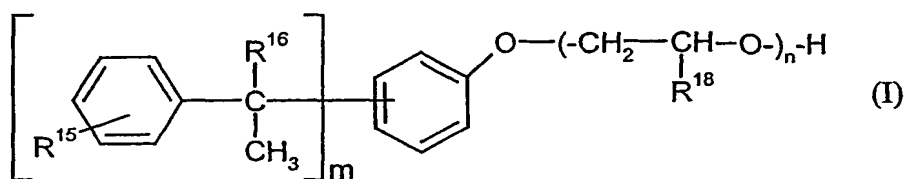
Das oberflächenaktive Mittel der Komponente ii) ist vorzugsweise eine nicht-ionogene Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z.B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Carbonsäureamiden und Harzsäuren. Hierbei handelt es sich z.B. um Ethylenoxidaddukte aus der Klasse der Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit:

- a) gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 6 bis 25 C-Atomen oder
- 10 b) Alkylphenolen mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest oder
- c) gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 20 C-Atomen oder
- d) gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen oder
- 15 e) hydrierten und/oder unhydrierten Harzsäuren,
- f) aus natürlichen oder modifizierten, gegebenenfalls hydrierten Rizinusölfettkörper hergestellte Veresterungs- und/oder Arylierungsprodukte, die gegebenenfalls durch Veresterung mit Dicarbonsäuren zu wiederkehrenden
- 20 Struktureinheiten verknüpft sind.

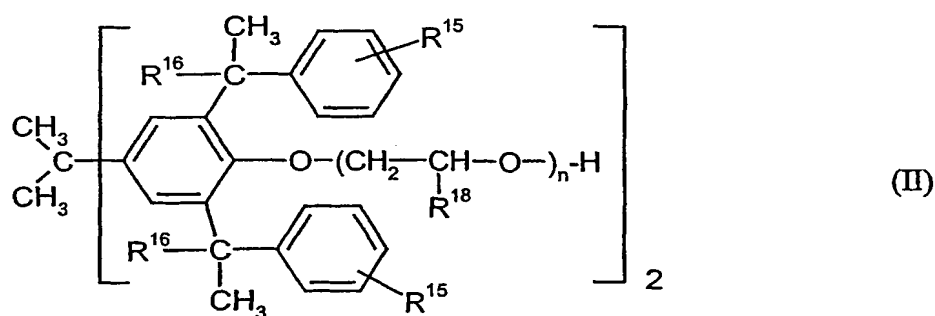
Weiterhin kommen Verbindungen aus der Gruppe der

- 25 - Sorbitanester wie z.B. SPAN®, ICI
- Block- und Blockcopolymere auf Basis von Ethylen- und/oder Propylenoxid wie z.B. Pluronic®, BASF
- 30 - Block- und Blockcopolymere von Ethylen- und/oder Propylenoxid auf bifunktionellen Aminen wie z.B. Tetronic®, BASF

- Blockcopolymere auf Basis (Poly)stearinsäure und (Poly)Alkylendiole wie z.B. Hypermer ® B, ICI
- 5 - oxalkylierte Acetylendiole und -glykole wie z.B. Surfynol®, AirProducts
- oxalkylierte Phenole, insbesondere Phenol/Styrol-Polyglykoether der Formel I) und II)



10



in denen

15

R^{15} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

R^{16} für Wasserstoff oder CH_3 steht,

20 R^{17} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder Phenyl bedeutet,

m eine Zahl von 1-4 bedeutet,

n eine Zahl von 2-13, insbesondere 2-8 bedeutet,

5 R¹⁸ für jede durch n indizierte Einheit gleich oder verschieden ist und für Wasserstoff, CH₃ oder Phenyl steht, wobei im Falle der Mitanwesenheit von CH₃ in den verschiedenen $-(\text{CH}_2\text{-CH(R}^{18})\text{-O-})$ -Gruppen in 0 bis 60 % des Gesamtwertes von n R¹⁸ für CH₃ und in 100 bis 40 % des Gesamtwertes von n R¹⁸ für Wasserstoff steht und wobei im Falle der Mitanwesenheit von Phenyl in
10 den verschiedenen $-(\text{CH}_2\text{-CH(R}^{18})\text{-O-})$ -Gruppen in 0 bis 40 % des Gesamtwertes von n R¹⁸ für Phenyl und in 100 bis 60 % des Gesamtwertes von n R¹⁸ für Wasserstoff steht .

Besonders bevorzugt weisen die oberflächenaktiven Mittel (ii) einen rechnerischen
15 HLB –Wert von weniger als 12, insbesondere weniger als 10 auf.
[HLB: Hydrophilic-Lipophilic-Balance]

Das organische Trägermedium (b) kann außerdem weitere Komponenten als Zuschlagstoffe enthalten; sie unterliegen erfindungsgemäß keinen Einschränkungen.
20 Insbesondere kommen Rheologieadditive in Frage wie z.B. :

- organische Thixotropierungs- und/oder Verdickungsmittel wie z.B. Ricinusderivate, insbesondere hydriertes Rizinusöl und Derivate in Form von Estern, Ethern oder Amiden, ferner Polyamine in Form von wachsartigen Polymeren
25 mit endständigen Amidgruppen,

- anorganische Thixotropier- und/oder Verdickungsmittel wie z.B. Schichtsilikate, hochdisperse amorphe pyrogene Kieselsäuren, insbesondere hydrophob modifizierte Kieselsäuren, hochdisperses Aluminiumoxid sowie
30 sog. überbasische Sulfonate der allgemeinen Formel (III),



wobei

5 x eine Zahl von 1 bis 20 bedeutet und

R für Alkyl oder Aryl steht.

10 Weiterhin kommen sog. Filmbildner in Frage, die in dem Lösungsmittel (i) eine Löslichkeit von >100 g/l bei 20°C haben, aus der Gruppe

- gegebenenfalls physikalisch behandelte Naturstoffe wie z.B. pflanzliche oder tierische Harze, bituminöse Mineralstoffe und vorzugsweise oxidativ trocknende pflanzliche oder tierische Öle insbesondere mit einer Kettenlänge von C₆-C₂₄ und mindestens einer reaktiven Doppelbindung wie z.B. 9,12- und 9,11-Linolsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure und Standöle (höhermolekule),
- 15
- chemisch modifizierte Naturstoffe auf Basis von z.B. Cellulose, Stärke, trocknenden Ölen oder Kollophonium,
- 20
- polymere synthetische Verbindungen auf Basis von z.B. ungesättigten und gesättigten, gegebenenfalls ölmodifizierten Polyestern, Polyamiden, Formaldehydkondensationsharzen, Polymerisationsharzen aufgebaut auf Monomeren z.B. aus der Gruppe der Derivate des Ethens, des Vinylalkohols, der Acryl- und Methacrylsäure, sowie Polyadditionsverbindungen wie z.B. Polyurethanen und Epoxidharze und
- 25
- Silikonharze.
- 30

Als weitere Zuschlagstoffe kommen z.B. auch UV-Schutzmittel und Konservierungsmittel infrage.

Wässriges Trägermedium (c):

5 Das wässrige Trägermedium der Komponente c) enthält vorzugsweise

- j) Wasser,
- jj) gegebenenfalls organische Lösungsmittel,
- 10 jii) mindestens ein natürliches oder synthetisches oberflächenaktives Mittel, das in Wasser (j) eine Löslichkeit von >10 g/l, insbesondere >100 g/l bei 20°C besitzt.

sowie gegebenenfalls weitere Zuschlagstoffe.

15 Als organische Lösungsmittel (jj) kommen bevorzugt in Wasser lösliche oder mischbare Lösungsmittel in Betracht, insbesondere mit einer Löslichkeit in Wasser von >1,0 g/l bei 20°C.

Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise:

- 20 aliphatische C₁-C₄-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol oder tert.-Butanol, aliphatische Ketone, wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Diacetonalkohol, Polyole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Trimethylolpropan, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol mit einem mittl. Molgewicht von 100 bis 4000 g/mol, vorzugsweise
- 25 200 bis 1500 g/mol, oder Glycerin, Monohydroxyether, vorzugsweise Monohydroxyalkylether, besonders bevorzugt Mono-C₁-C₄-alkylglykoether wie Ethylenglykolmonoethyl- oder -monomethylether, Diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Thiodiglykol, Triethylenglykolmonomethylether oder -monoethyl-
- 30 ether, ferner 2-Pyrrolidon, N-Methyl-2-Pyrrolidon, N-Ethyl-Pyrrolidon, N-Vinyl-

pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-imidazolidon, Dimethylacetamid sowie Dimethylformamid.

5 Es kommen auch Gemische von Lösungsmitteln, beispielsweise der genannten, in Frage. Die Menge der Summe der eingesetzten Lösungsmittel (jj) in dem wässrigen Trägermedium (c) beträgt i.A. weniger als 60 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 40 Gew.-%.

10 Als oberflächenaktive Mittel (jjj) werden vorzugsweise in dem wässrigen Medium (c) vollständig lösliche Emulgatoren, Netzmittel, Dispergiermittel, Entschäumer oder Lösungsvermittler verstanden. Insbesondere können sie nicht-ionogen, anionogen, kationogen oder amphoter sein bzw. monomerer, oligomerer oder polymerer Natur sein. Die Auswahl der oberflächenaktiven Mittel (jjj) ist erfindungsgemäß nicht eingeschränkt und muß auf die zu stabilisierende feste Phase (a) und/oder das zu
15 stabilisierende organische Trägermedium b) im Hinblick auf die Dispersionsstabilität, insbesondere gegen Sedimentation und/oder Aufräumung der dispersen Phase, abgestimmt werden.

20 Als bevorzugte oberflächenaktive Mittel (jjj) sind solche der Komponente jjj1) bis jjj10) zu nennen:

jjj1) Oxalkylierungsprodukte, die durch Alkoxylierung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid von Kondensationsprodukten phenolischer OH-gruppenhaltiger Aromaten mit Formaldehyd und NH-funktionellen Gruppen erhältlich sind.

25

jjj2) Wasserlösliche anorganische Salze, insbesondere Borate, Carbonate, Silikate, Sulfate, Sulfite, Selenate, Chloride, Fluoride, Phosphate, Nitrate und Aluminate der Alkali- und Erdalkalimetalle und anderer Metalle, sowie Ammonium;

30

- jjj3) Polymere, aufgebaut aus wiederkehrenden Succinyl-Einheiten, insbesondere Polyasparaginsäure.
- 5 jjj4) nicht-ionische oder ionisch modifizierte Verbindungen aus der Gruppe der Alkoxylate, Alkylolamide, Ester, Aminoxide und Alkylpolyglykoside, insbesondere Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z.B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Carbonsäureamiden und Harzsäuren. Hierbei handelt es sich z.B. um Ethylenoxidaddukte aus der Klasse der Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit:
- 10 m) gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 6 bis 25 C-Atomen oder
- 15 n) Alkylphenolen mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest oder
- 20 o) gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 20 C-Atomen oder
- 25 p) gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen oder
- 30 q) hydrierten und/oder unhydrierten Harzsäuren,
- 25 r) aus natürlichen oder modifizierten, gegebenenfalls hydrierten Rizinusölfettkörper hergestellte Veresterungs- und/oder Arylierungsprodukte, die gegebenenfalls durch Veresterung mit Dicarbonsäuren zu wiederkehrenden Struktureinheiten verknüpft sind.
- 30 jjj5) ionische oder nicht-ionische Verbindungen aus der Gruppe der Umsetzungsprodukte von Alkylenoxid mit Sorbitanester [Tween®, ICI], oxalkylierte

5 Acetylendiole und -glykole, oxalkylierte Phenole, insbesondere Phenol/Styrol-Polyglykoether gemäß Formel I) und II) mit dem Unterschied, dass n eine Zahl von 14 bis 120 ist, und ionisch modifizierte Phenol/Styrol-Polyglykoether der Formel I) oder II) wie beispielsweise in EP-A 839 879 offenbart [bzw. EP-A-764 695]. Unter ionische Modifizierung wird beispielsweise Sulfatierung, Carboxylierung oder Phosphatierung verstanden. Ionisch modifizierte Verbindungen liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsatz, vorzugsweise Diethylaminsatz vor.

10 jjj6) ionische oder nichtionische polymere oberflächenaktive Mittel aus der Gruppe der Homo- und Copolymerisate, Pfropf- und Pfropfcopolymerisate sowie statistische und lineare Blockcopolymerisate.

15 Beispiele geeigneter polymerer oberflächenaktive Mittel (jjj6) sind Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Polyoxymethylene, Polytrimethylenoxide, Polyvinylmethylether, Polyethylenimine, Polyacrylsäuren, Polyarylamide, Polymethacrylsäuren, Polymethacrylamide, Poly-N,N-dimethyl-acrylamide, Poly-N-isopropylacrylamide, Poly-N-acrylglycinamide, Poly-N-methacrylglycinamide, Polyvinylloxazolidone, Polyvinylmethyloxazolidone.

20

Ferner sind zu nennen

- wasserlösliche Block- und Blockcopolymere auf Basis von Ethylen und/oder Propylenoxid [Pluronic®, BASF] und
 - wasserlösliche Block- und Blockcopolymere von Ethylen- und/oder Propylenoxid auf bifunktionellen Aminen [Tetronic®, BASF].
- 25

30

jjj7) anionische oberflächenaktive Mittel wie beispielsweise Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate und Taurate.

- 5 jjj8) anionische oberflächenaktive Mittel aus der Gruppe der sog. Dispergiermittel, insbesondere Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerung von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure, Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind, Sulfobernsteinsäureester, Alkylbenzolsulfonate, sowie Salze der Polyacrylsäuren, Polyethylensulfonsäuren, Polystyrolsulfonsäure, Polymethacrylsäuren, Polyphosphorsäuren.
- 10 jjj9) ligninische Verbindungen, vor allem Ligninsulfonate, z.B. solche, die nach dem Sulfit- oder Kraft-Verfahren gewonnen werden. Vorzugsweise handelt es sich um Produkte, die zum Teil hydrolysiert, oxidiert, propoxyliert, sulfoniert, sulfomethyliert oder disulfoniert und nach bekannten Verfahren fraktioniert werden, z.B. nach dem Molekulargewicht oder nach dem Sulfonierungsgrad.
- 15 Auch Mischungen aus Sulfit- und Kraftligninsulfonaten sind gut wirksam. Besonders geeignet sind Ligninsulfonate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von größer 1000 bis 100 000 g/mol und einem Gehalt an aktivem Ligninsulfonat von mindestens 80 % und vorzugsweise mit niedrigem Gehalt an mehrwertigen Kationen. Der Sulfonierungsgrad kann in weiten
- 20 Grenzen variieren.
- jjj10) amphotere oberflächenaktive Mittel wie Betaine und Ampholyte, insbesondere Glycinate, Propionate und Imidazoline.

25 Als weitere Zuschlagstoffe kann das wässrige Trägermedium c) Verdickungsmittel enthalten.

 Sie können eingesetzt werden zur Einstellung der Viskosität der Feststoffpräparation sowie zur Stabilisierung der hydrophoben Phase (a+b) und Viskositätseinstellung der

30 hydrophilen Phase (c) während des Herstellungsprozesses der Feststoffpräparation. Eine Übersicht über die geeigneten Verdickungsmittel kann z.B. entnommen werden

aus Römpp Lexikon, Lacke und Druckfarben, Ulrich Zorll, Thieme Verlag, Stuttgart, 1998. Als geeignete Verdickungsmittel sind solche aus der Gruppe der anionischen oder nicht-ionischen organischen wasserlöslichen Polymere zu nennen, die im weiteren Sinne auch als Schutzkolloide für die feinverteilte hydrophobe Phase in der Feststoffpräparation eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt sind organische Verdickungsmittel, die vorzugsweise eine Löslichkeit in Wasser von >100 g/l besitzen.

Vorzugsweise wird als organisches Verdickungsmittel eine Verbindung eingesetzt, deren 4 %ige wässrige Lösung bei 20°C eine Viskosität von >2 mPa.s aufweist.

Bevorzugte organische Verdickungsmittel sind Verbindungen, ausgewählt aus nachfolgenden Gruppen:

- 15 - Dextrine oder Cyclodextrine,
- Stärke und Stärkederivate, insbesondere abgebaute oder teilabgebaute Stärke,
- anionische Polyhydroxyverbindungen, insbesondere Xanthan oder Carboxymethylcellulose
- 20 - Cellulosederivate wie z.B. Methylcellulose, insbesondere Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylcellulose,
- 25 - partiell hydrolysierte Polymerisate von Vinylacetat, vorzugsweise Polyvinylalkohol, die zu mehr als 70 % hydrolysiert sind und/oder Vinylalkohol-Copolymerisate, vorzugsweise Copolymere aus Vinylacetat und Alkylvinylester, die partiell oder vollständig verseift sind, sowie Polyvinylalkohol selbst,
- 30 - Polymerisate von N-Vinylpyrrolidon, oder Copolymerisate mit Vinylestern.

Bevorzugt kommen als Verdickungsmittel Stärke, derivatisierte Stärke und insbesondere abgebaute Stärke in Frage.

- 5 Abgebaute Stärke wird beispielsweise erhalten, indem man z.B. native Kartoffel-, Weizen, Mais-, Reis- oder Tapiokastärke einem oxidativen, thermischen, enzymatischen oder hydrolytischen Abbau unterwirft. Bevorzugt sind hierbei oxidativ abgebaute Stärken, besonders bevorzugt ist mit Hypochlorit oxidativ abgebaute Kartoffelstärke.
- 10 Weiterhin kommen insbesondere Dextrine und Cyclodextrine in Frage. Als Dextrine werden vorzugsweise Weißdextrine, Gelbdextrine sowie Maltodextrine mit einer Kaltwasserlöslichkeit von größer 50 Gew.-%, vorzugsweise größer 90 %, gemessen bei 10 g auf 200 ml Wasser bei 20°C, verstanden.
- 15 Bevorzugte Cyclodextrine sind solche vom Typ α -CD mit 6 Glucopyranose-Einheiten, β -CD mit 7 Glucopyranose-Einheiten und γ -CD mit 8 Glucopyranose-Einheiten sowie verzweigte AB, AC, AD-Diclosyl-CD und Mischungen der genannten Dextrine.
- 20 Als bevorzugte anionische Polyhydroxyverbindungen kommen Polysaccharide, insbesondere Xanthan sowie Carboxymethylcellulose in Frage.
- Als Cellulosederivate können als Verdickungsmittel bevorzugt Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethyl- und -propylcellulose eingesetzt werden.
- 25 Insbesondere kommen als Verdickungsmittel wenigstens partiell hydrolysierte (verseifte) Polymerisate und Copolymerisate von Vinylacetat, welche in Wasser vollständig dispergierbar, vorzugsweise vollständig löslich sind, in Frage. Bevorzugt sind hydrolysierte Polymerisate und Copolymerisate von Vinylacetat mit einem Hydrolysegrad von 70 bis 97 %, vorzugsweise von 80 bis 92 %, einem Molekulargewicht
- 30 von 1 000 bis 150.000, vorzugsweise 2000 bis 100 000 g/mol sowie einer Auslauf-

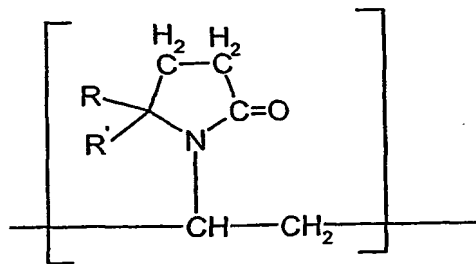
viskosität (bestimmt an einer 4 %igen wässrigen Lösung bei 20°C) von 2 bis 35 mPa.s, vorzugsweise 2 bis 10 mPa.s.

5 Besonders bevorzugt sind partiell hydrolysierte Polyvinylalkohole sowie Polyvinylalkohol selbst.

Unter Copolymerisate von Vinylacetat werden als Verdickungsmittel insbesondere voll- oder teilverseifte Vinylalkohol-Copolymerisate verstanden, insbesondere voll-verseifte Copolymere aus Alkylvinylester und Vinylacetat mit einem Anteil an
10 Alkylvinylester von vorzugsweise 5 bis 20 Mol-%, ganz besonders Copolymere aus Alkylvinylacetat und Vinylacetat.

Weiterhin kommen als Verdickungsmittel Homo- und Copolymerisate von N-Vinylpyrrolidon in Frage, die in Wasser vollständig dispergieren.
15

Vorteilhafte Verdickungsmittel sind Polymerisate, welche 35 bis 100 Mol-% Anteile von Verbindungen der allgemeinen Formel



20 mit R, R' = unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl und 0 - 65 Mol-% Anteil eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Comonomeren, insbesondere Vinylester wie Vinylacetat, Acrylsäureester wie Ethylacrylat, Methacrylsäureester wie Methylmethacrylat, Vinylalkylester wie Vinylcyclohexylether, Vinylhalogenide
25 wie Vinylchlorid, Vinylcaprolactam, Vinylimidazol, Allylalkohol, Acrylnitril, Styrol, Vinylcarbozol und weitere mehr. Gegebenenfalls können die Co-Polymere ionisch modifiziert sein (kationisch oder anionisch).

Das Molekulargewicht der Homo- und Copolymerisate von N-Vinylpyrrolidon beträgt 2 000 – 1 200 000, vorzugsweise weniger als 10 - 150 000 g/mol.

- 5 Ganz besonders bevorzugt sind Homopolymerisate von N-Vinylpyrrolidon sowie Copolymerisate mit Vinylestern und Na-Methacrylat.

10 Neben den unter den oberflächenaktiven Mitteln (jjj) genannten Verbindungen können noch spezielle Entschäumer und Schaumverhinderungsmittel eingesetzt werden. Insbesondere kommen Produkte auf Basis natürlicher Öle oder Mineralöle, gegebenenfalls chemisch modifizierte Alkohole und chemisch modifizierte Silikone in Frage.

15 Außerdem können Hilfsmittel zur Enthärtung des Wassers der Komponente j) enthalten sein. Beispielsweise kommen mittel- bis hochmolekulare Polyphosphate (Calgon®) in Frage.

20 Neben den genannten Additiven kann das wässrige Trägermedium (c) gegebenenfalls auch weitere übliche Mittel enthalten wie pH-Regler, Filmbildungs- und Verlaufshilfsmittel, Trockenstoffe (Sikkative), Hautverhütungsmittel, Antifoulingmittel, UV-Schutzmittel und Stabilisatoren, Konservierungsmittel (Biocide) usw.

Dispergiermittel (d):

25 Als Dispergiermittel der Komponente d) werden allgemein Mittel verstanden, die die Aufgabe als Mahlhilfsmittel und als Stabilisierungsmittel für den feinteiligen Feststoff der Komponente a) gegen Partikelaggregation bzw. -agglomeration und Rekristallisation (Kristallwachstum) in dem organischen Trägermedium (b) erfüllen. Bevorzugt sind Dispergiermittel, die mit den Feststoffpartikeln physikalische Wechselwirkungen (z.B. v.d.Waals-, H-Brücken- und hydrophobe-) oder chemische
30 Wechselwirkungen (Chemisorption) eingehen können und eine gegebenenfalls vor-

handene Affinität der unbehandelten partikulären Feststoffe zu dem wässrigen Trägermedium unterdrücken, insbesondere die Hydrophobie der Feststoffe erhöhen.

Bevorzugt werden die Dispergiermittel (d) ausgewählt aus

5

- A) der Gruppe der wasserunlöslichen Polymeren, vorzugsweise Co-, lineare oder statistische Block- und Block-Copolymere, sowie Pfropfpolymeren mit einem mittleren Molgewicht von 1 500 bis 150 000, vorzugsweise 1 000 bis 50 000 g/mol, insbesondere enthaltend sowohl Feststoff-affine wie auch im organischen Lösungsmittel (i) solubilisierende Gruppen mit einem Molgewicht von 500 bis 20 000, insbesondere 1 000 bis 15 000 g/mol. Als Beispiele seien genannt Polymere auf Basis Styrol- oder acrylischer Monomeren, gesättigte oder ungesättigte Carbonsäureester und Isocyanuratmonomeren [siehe z.B. auch US-A 5 399 294, EFKA] sowie Block-Copolymere auf Basis von (Poly)Stearinsäure und (Poly)Alkylenoxid und/oder

10

15

- B) der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, insbesondere C₉-C₁₈-Mono- und Di-Carbonsäuren und ihre Salze.

20

Bevorzugte Zusammensetzung:

Die Erfindung betrifft insbesondere feinteilige, partikuläre Feststoffpräparationen enthaltend:

25

- a) 0,001 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 10 Gew.-% der festen Phase (Komponente a) bezogen auf die Feststoffpräparation

30

und

- b) 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 90 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 60 Gew.-% des organischen Trägermediums (Komponente b) bezogen auf die Feststoffpräparation

5 und

- c) 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 90 Gew.-% des wässrigen Trägermediums (Komponente c) bezogen auf die Feststoffpräparation

10 und

- d) 0 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 60 Gew.-% des Dispergiermittels (Komponente d) bezogen auf den Feststoff der Komponente a).

15 Die Erfindung betrifft weiterhin Feststoffpräparationen, enthaltend

- a) eine feste Phase wenigstens eines Pigments und/oder Füllstoffes,

20 b) ein organisches, in Wasser dispergierbares Trägermedium enthaltend ein in Wasser nicht mischbares organisches Lösungsmittel und ein darin gelöstes oberflächenaktives Mittel, das in dem wässrigen Trägermedium c) eine Löslichkeit von $<1,0$ g/l, vorzugsweise $<0,1$ g/l bei 20°C besitzt,

25 c) ein wässriges Trägermedium enthaltend ein oberflächenaktives Mittel, das in Wasser eine Löslichkeit von >10 g/l, insbesondere >100 g/l bei 20°C besitzt und

- d) gegebenenfalls ein Dispergiermittel für die feste Phase in dem organischen Trägermedium,

30

wobei das oberflächenaktive Mittel der wässrigen Trägerphase c) ausgewählt wird aus der Gruppe jjj1) bis jjj10):

- 5 jjj1) Oxalkylierungsprodukte, die durch Alkoxylierung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid von Kondensationsprodukten phenolischer OH-gruppenhaltiger Aromaten mit Formaldehyd und NH-funktionellen Gruppen erhältlich sind.
- 10 jjj2) Wasserlösliche anorganische Salze, insbesondere Borate, Carbonate, Silikate, Sulfate, Sulfite, Selenate, Chloride, Fluoride, Phosphate, Nitrate und Aluminate der Alkali- und Erdalkalimetalle und anderer Metalle, sowie Ammonium;
- 15 jjj3) Polymere, aufgebaut aus wiederkehrenden Succinyl-Einheiten, insbesondere Polyasparaginsäure.
- 20 jjj4) Als oberflächenaktive Mittel der Komponente jjj4) sind beispielsweise zu nennen: Alkylolamide, Aminoxyde und Alkylpolyglykoside, Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z.B. Fettalkoholen, wobei das Alkoxylat bevorzugt wenigstens eine Propylenoxid-Einheit enthält; Fettaminen, wobei das Alkoxylat bevorzugt wenigstens eine Propylenoxid-Einheit enthält; Fettsäuren, wobei das Alkoxylat wenigstens eine Propylenoxid-Einheit enthält; Phenolen, Alkylphenolen, wobei das Alkoxylat wenigstens eine Propylenoxid-Einheit enthält; Carbonsäureamiden und Harzsäuren. Hierbei handelt es sich z.B. um Ethylenoxidaddukte aus der Klasse der Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit:
- 25 m) gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 6 bis 25 C-Atomen oder
- 30 o) gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 20 C-Atomen oder
- p) gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen oder

r) aus natürlichen oder modifizierten, gegebenenfalls hydrierten Rizinusölfettkörper hergestellte Veresterungs- und/oder Arylierungsprodukte, die gegebenenfalls durch Veresterung mit Dicarbonsäuren zu wiederkehrenden Struktureinheiten verknüpft sind.

jjj5) oxalkylierte Acetylendiole und -glykole, oxalkylierte Phenole, insbesondere Phenol/Styrol-Polyglykolether gemäß Formel I) und II) mit dem Unterschied, dass n eine Zahl von 14 bis 120 ist, und ionisch modifizierte Phenol/Styrol-Polyglykolether der Formel I) oder II) wie beispielsweise in EP-A 839 879 und EP-A-764 695 offenbart.

jjj6) nichtionische polymere oberflächenaktive Mittel aus der Gruppe der Homo- und Copolymerisate, Pfropf- und Pfropfcopolymerisate sowie statistische und lineare Blockcopolymerisate.

Beispiele geeigneter polymerer oberflächenaktive Mittel (jjj6) sind Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Polyoxymethylene, Polytrimethylenoxide, Polyvinylmethylether, Polyethylenimine, Polyacrylsäuren, Polyarylamide, Polymethacrylsäuren, Polymethacrylamide, Poly-N,N-dimethyl-acrylamide, Poly-N-isopropylacrylamide, Poly-N-acrylglycinamide, Poly-N-methacrylglycinamide, Polyvinylloxazolidone, Polyvinylmethyloxazolidone.

Ferner sind zu nennen

- wasserlösliche Block- und Blockcopolymere auf Basis von Ethylen- und/oder Propylenoxid [Pluronic®, BASF] und

- wasserlösliche Block- und Blockcopolymere von Ethylen- und/oder Propylenoxid auf bifunktionellen Aminen [Tetronic®, BASF].

- jjj7) anionische oberflächenaktive Mittel wie beispielsweise Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate und Taurate.
- 5 jjj8) anionische oberflächenaktive Mittel aus der Gruppe der sog. Dispergiermittel, insbesondere Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerung von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure, Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind, Sulfobernsteinsäureester, Alkylbenzolsulfonate, sowie Salze der Polyacrylsäuren, Polyethylensulfonsäuren, Polystyrolsulfonsäure, Polymethacrylsäuren, Polyphosphorsäuren.
- 10
- jjj9) ligninische Verbindungen, vor allem Ligninsulfonat, z.B. solche, die nach dem Sulfit- oder Kraft-Verfahren gewonnen werden. Vorzugsweise handelt es sich um Produkte, die zum Teil hydrolysiert, oxidiert, propoxyliert, sulfoniert, sulfomethyliert oder disulfoniert und nach bekannten Verfahren fraktioniert werden, z.B. nach dem Molekulargewicht oder nach dem Sulfonierungsgrad. Auch Mischungen aus Sulfit- und Kraftligninsulfonaten sind gut wirksam.
- 15
- 20 Besonders geeignet sind Ligninsulfonate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von größer 1000 bis 100 000, einem Gehalt an aktivem Ligninsulfonat von mindestens 80 % und vorzugsweise mit niedrigem Gehalt an mehrwertigen Kationen. Der Sulfonierungsgrad kann in weiten Grenzen variieren.
- 25
- jjj10) amphotere oberflächenaktive Mittel wie Betaine und Ampholyte, insbesondere Glycinate, Propionate und Imidazoline.

Die partikulären Pigmente bzw. Füllstoffe der Komponente a) unterliegen keinen

30 Einschränkungen, insbesondere kommen jedoch kristalline oder amorphe Pigmente

oder Füllstoffe in Frage mit einem chemischen oder physikalisch gebundenen Wassergehalt von weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%.

5 Als Pigmente und Füllstoffe kommen die nach dem Stand der Technik bekannten infrage wie z.B. zu entnehmen aus: Lückert, Pigment + Füllstoff Tabellen, 5.Auflage, Laatzen, 1994. Hierbei handelt es sich um insbes. in wässrigen Medien unlösliche Stoffe, die auch in den meisten organischen Medien weitgehend unlöslich sind.

10 Als anorganische Weißpigmente sind insbesondere zu nennen Oxide, wie z.B. Titandioxid, Zinkoxid, (ZnO, Zinkweiß), Zirkonoxid, Carbonate wie z.B. Bleiweiß, Sulfate wie z.B. Bleisulfat, und Sulfide wie z.B. Zinksulfid, und Lithopone; besonders bevorzugt ist Titandioxid.

15 Als anorganische Buntpigmente sind zu nennen die aus der Gruppe der Oxide und Hydroxide in Form ihrer anorganischen Einzelverbindungen oder Mischphasen, insbesondere Eisenoxidpigmente, Chromoxidpigmente und oxidische Mischphasenpigmente mit Rutil- oder Spinellstruktur, sowie Bismutvanadat-, Cadmium-, Cersulfid-, Chromat-, Ultramarin- und Eisenblaupigmente.

20 Beispiele von Eisenoxidpigmenten sind Pigmente vom Color Index Pigment Yellow 42, Pigment Red 101, Pigment Blue 11, Pigment Brown 6 sowie transparente Eisenoxidpigmente.

25 Beispiele von Chromoxidpigmenten sind solche vom Color Index Pigment Green 17 und Pigment Green 18.

Beispiel oxidischer Mischphasenpigmente sind Nickeltitan- und Chromtitangelb, Cobaltgrün und -blau, Zinkeisen- und Chromeisenbraun sowie Eisenmangan- und Spinellschwarz.

Bevorzugte organische Pigmente sind z.B. solche der Monoazo-, Disazo-, verlackte Azo-, β -Naphthol-, Naphthol AS-, Benzimidazol-, Disazokondensations-, Azometallkomplex-, Isoindolin- und Isoindolinon-Reihe, ferner polycyclische Pigmente wie z.B. aus der Phthalocyanin-, Chinacridon-, Perylen-, Perinon-, Thioindigo-, Anthrachinon-, Dioxazin-, Chinophthalon- und Diketopyrrolopyrrol-Reihe. Außerdem verlackte Farbstoffe wie Ca-, Mg- und Al-Lacke von sulfonsäure- oder carbonsäuregruppenhaltigen Farbstoffen, sowie auch Ruße, die im Rahmen dieser Anmeldung als Pigmente verstanden werden und von denen eine große Zahl beispielsweise aus Colour Index, 2. Auflage, bekannt sind. Insbesondere zu nennen sind saure bis alkalische Ruße nach dem Furnacerußverfahren sowie chemisch oberflächenmodifizierte Ruße, beispielsweise sulfo- oder carboxylgruppenhaltige Ruße.

Als anorganische Schwarzpigmente sind beispielsweise solche zu nennen, wie sie bereits oben zusammen mit den anorganischen Buntpigmenten beschrieben wurden, insbesondere Eisenoxidschwarz, Spinellschwarz sowie schwarze oxidische Mischphasenpigmente.

Weitere bevorzugte Feststoffe der Komponente a) sind keramische [nanoskalige] Pigmente (feste Verbindungen) aus der Gruppe der Oxide von Titan, Zink, Zinn, Wolfram, Molybdän, Nickel, Wismut, Cer, Indium, Hafnium, Eisen und/oder Siliciumcarbid, Zinksulfid, Bariumtitanat, Calciumtitanat, und/oder Silicium und/oder feste Siliciumverbindungen, in denen Silicium im stöchiometrischen Überschuss vorliegt, insbesondere mit einem mittleren Durchmesser der Primärteilchen von <500 nm, vorzugsweise <150 nm, ganz bevorzugt <120 nm. Derartige Feststoffe sind in WO-A-99 27024 offenbart.

Als Feststoffe (a) kommen ferner Pigmente, insbesondere nanoskalige Pigmente aus der Gruppe der nicht-oxidischen Keramiken infrage wie Carbide, Nitride, Boride und Silicide der Elemente Ti, Zr, Hf, Si, Ge und Sn vorzugsweise mit einer mittleren Primärteilchengröße von 0,1 bis 100, insbesondere 0,1 bis 50 nm. Derartige Feststoffe sind in EP-A-915 137 offenbart.

Als anorganische Füllstoffe sind z.B. Calciumcarbonat, Talkum, Glimmer sowie Bariumsulfat zu nennen. Als organische Füllstoffe sind beispielsweise polymere Pulver und sogenannte hollow spheres zu nennen.

5

Die partikulären Feststoffe der Komponente a) umfassen weiterhin Verbindungen, die gegebenenfalls noch eine gewisse Löslichkeit (Teillöslichkeit) in wässrigen Medien (Wasser) von weniger als 1,0 g/l, insbesondere weniger als 0,1 g/l besitzen.

10

Als solche sind zu nennen Dispersionsfarbstoffe und optische Aufheller, beispielsweise Azo-, Disazo-, Anthrachinon-, Cumarin-, Isoindolenin-, Chinolin- und Methinreihe.

Organisches Trägermedium (b) für die Pigment- bzw. Füllstoffpräparationen:

15

Das organische Trägermedium der Komponente b) enthält vorzugsweise

i) mindestens ein organisches Lösungsmittel mit einem Siedepunkt $>100^{\circ}\text{C}$, das in Wasser nicht löslich oder mischbar ist
und

20

ii) mindestens ein natürliches oder synthetisches oberflächenaktives Mittel, das in dem Lösungsmittel (i) löslich oder teillöslich ist, vorzugsweise eine Löslichkeit von mehr als 10 g/l bei 20°C besitzt und in Wasser bzw. dem wässrigen Trägermedium keine oder nur sehr geringe Löslichkeit vorzugsweise von weniger als 0,1 g/l bei 20°C besitzt

25

sowie gegebenenfalls weitere Zuschlagstoffe.

30

In einer besonderen Ausführungsform enthält das organische Trägermedium (b) mehr als 95 Gew.-% der Komponenten i) und ii) bezogen auf das Trägermedium.

Als organische Lösungsmittel (i) kommen bevorzugt natürliche, voll- oder halbsynthetische Verbindungen in Frage sowie gegebenenfalls Mischungen dieser Lösungsmittel, in denen die Pigmente bzw. Füllstoffe der Komponente a) eine Löslichkeit von <150 g/l, vorzugsweise <50g/l bei 20°C besitzen. Bevorzugt kommen bei Raumtemperatur flüssige Lösungsmittel in Betracht aus der Gruppe der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe, insbesondere

- 10 - Öle, wie z.B. Mineralöle, Paraffine, Isoparaffine, vollsynthetische Öle wie Silikonöle, halbsynthetische Öle auf Basis z.B. Glyceride mittlerer und ungesättigter Fettsäuren, etherische Öle,
- 15 - Ester von natürlichen oder synthetischen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren, vorzugsweise C₈-C₂₂- insbesondere C₈-C₁₈-Fettsäuren, besonders bevorzugt Rapsölmethylester oder 2-Ethylhexyllaurat,
- alkylierte Aromaten und deren Gemische,
- 20 - alkylierte Alkohole insbesondere Fettalkohole,
- durch Hydroformylierung gewonnene lineare, primäre Alkohole,
- Terpenkohlenwasserstoffe und
- 25 - naphthenische Öle wie z.B. Enerthene.

Das oberflächenaktive Mittel der Komponente ii) ist vorzugsweise eine nicht-ionogene Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z.B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, wobei das Alkoxyolat wenigstens eine Propylenoxideinheit enthält;

Phenolen, Alkylphenolen, wobei das Alkoxylat wenigstens eine Propylenoxideinheit enthält; Carbonsäureamiden und Harzsäuren. Hierbei handelt es sich z.B. um Ethylenoxidaddukte aus der Klasse der Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit:

- 5 a) gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 6 bis 25 C-Atomen oder
- c) gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 20 C-Atomen oder
- e) hydrierten und/oder unhydrierten Harzsäuren,
- 10 f) aus natürliche oder modifizierte, gegebenenfalls hydrierte Rizinusölfettkörper hergestellte Veresterungs- und/oder Arylierungsprodukte, die gegebenenfalls durch Veresterung mit Dicarbonsäuren zu wiederkehrenden Struktureinheiten verknüpft sind.

15

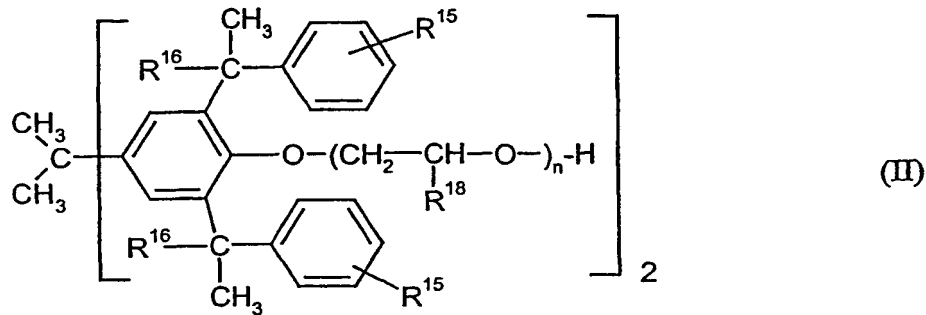
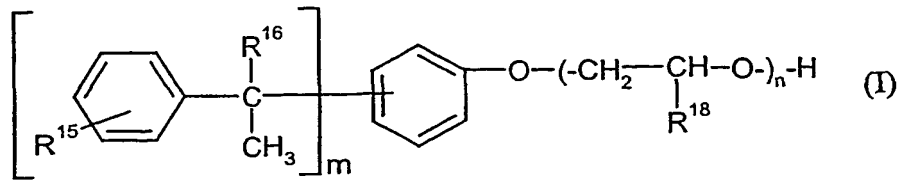
Weiterhin kommen Verbindungen aus der Gruppe der

20

25

30

- Block- und Blockcopolymere auf Basis von Ethylen- und/oder Propylenoxid wie z.B. Pluronic®, BASF
- Block- und Blockcopolymere von Ethylen- und/oder Propylenoxid auf bifunktionellen Aminen wie z.B. Tetronic®, BASF
- Blockcopolymere auf Basis (Poly)stearinsäure und (Poly)Alkylenoxid wie z.B. Hypermer ® B,ICI
- oxalkylierte Acetylendiole und -glykole wie z.B. Surfynol®, AirProducts
- oxalkylierte Phenole, insbesondere Phenol/Styrol-Polyglykolether der Formel I) und II)



5 in denen

R^{15} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

R^{16} für Wasserstoff oder CH_3 steht,

10

R^{17} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder Phenyl bedeutet,

m eine Zahl von 1-4 bedeutet,

15

n eine Zahl von 2-13, insbesondere 2-8 bedeutet,

R^{18} für jede durch n indizierte Einheit gleich oder verschieden ist und für Wasserstoff, CH_3 oder Phenyl steht, wobei im Falle der Mitankwesenheit von CH_3 in den verschiedenen $-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}^{18}) - \text{O})$ -Gruppen in 0 bis 60 % des Gesamtwertes von n R^{18} für CH_3 und in 100 bis 40 % des Gesamtwertes von n R^{18} für Wasserstoff steht und wobei im Falle der Mitankwesenheit von

20

Phenyl in den verschiedenen $-(\text{CH}_2\text{-CH(R}^{18})\text{-O-})$ -Gruppen in 0 bis 40 % des Gesamtwertes von $n \text{ R}^{18}$ für Phenyl und in 100 bis 60 % des Gesamtwertes von $n \text{ R}^{18}$ für Wasserstoff steht .

- 5 Die übrigen Bedingungen entsprechen denen des oben angegebenen organischen Trägermediums für Wirkstoffe.

Als mögliche Dispergiermittel sind die oben angegebenen zu nennen.

- 10 Verfahren:

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoff- bzw. Pigment- und Füllstoffpräparationen, in dem der jeweilige Feststoff (a) in dem organischen Trägermedium (b) feinverteilt (dispergiert) und gegebenfalls stabilisiert wird, und gegebenfalls anschließend entweder die erhaltene Suspension in dem wässrigen Trägermedium (c) dispergiert wird, oder das wässrige Trägermedium (c) in die Suspension (a+b) in Form einer Emulsion feinverteilt und stabil eingebracht wird. In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens wird zunächst ein Teil des wässrigen Trägermediums (c) in die Suspension (a+b) feinverteilt und anschließend die so erhaltene Mischung (mehrphasige Dispersion) in einem weiteren Teil des wässrigen Trägermediums (c) dispergiert.

Die Feinverteilung der Feststoffe (a) in dem organischen Trägermedium (b) erfolgt i.A. durch Rühren und/oder mittels Nasszerkleinerung (z.B. Homogenisieren, Mahlen, Kneten). Dieser Verfahrensschritt kann sowohl Echtzerkleinerung von Kristallen wie auch Desaggregation und Desagglomeration von Partikeln auf die gewünschte Partikelfeinverteilung bedeuten. Die erforderlichen Additive, z.B. Komponente ii) bzw. d) können vor, während oder nach der Feinverteilung zugesetzt werden.

Die Auswahl der Verfahren richtet sich nach dem erforderlichen Energieaufwand zur Erzielung der gewünschten Feinverteilung. Beispielsweise kommen für viele anorganische Pigmente sowie organische und anorganische Füllstoffe Verfahren wie Dissolver, Ultraturrax oder Rotor-Stator-Mühlen in Frage. Stärker aggregierte und kristalline Feststoffe (z.B. organische Pigmente, Ruß, transparente anorganische Pigmente, Keramiken, organische Farb- und Wirkstoffe) erfordern oft Nassmahl-
5 techniken mit sehr hohem spezifischen Energieeintrag. Dies wird beispielsweise durch Rührwerkskugel- und -perlmühlen, Dispersionskneter, Walzenstuhl, oder Hochdruckhomogenisatoren bereitgestellt.

10 Im Anschluss an die Herstellung der Suspension können weitere Einstellungen erfolgen durch Zugabe von organischem Lösungsmittel (i) oder anderen Komponenten des organischen Trägermediums (b), auf beispielsweise die gewünschte Dichte der Mischung der Komponente a) und b) (a+b) .

15 Zur Dispergierung (Emulgierung) der Suspension in dem wässrigen Trägermedium kommen Verfahren in Betracht wie Rühren, Dissolveremulgieren, Emulgieren mittels Rotor-Stator-Maschinen, Ultraturrax, Hochdruckhomogenisator, Strahldispergierung und Ultraschallbehandlung. Die Wahl der Methode ist abhängig von der gewünschten Feinverteilung der diskontinuierlichen Phase. Im Hinblick auf ausreichende Emulsionsstabilität sollte im allgemeinen jedoch ein Verfahren gewählt werden, mit dem eine mittlere Tropfengröße von etwa dem 2 bis 100 fachen, vorzugsweise dem 5 bis 20 fachen der mittleren Feststoffpartikelgröße (massebezogener Durchmesser) erreicht werden kann. Die gewünschte Dispersion kann erhalten
20 werden, in dem zunächst das wässrige Trägermedium (c) getrennt gemischt wird und anschließend vorsichtig unter gegebenenfalls intensivem Rühren (Scheren) in die Suspension (a+b) eingetragen wird. Je nach Anteil des zugeführten wässrigen Trägermediums erhält man eine Typ W/O-Emulsion oder nach Durchlaufen der Emulsionsumkehrung eine Typ O/W-Emulsion, welche gegebenenfalls im Anschluss
25 an die Dispergierung oder im Verlauf der Anwendung weiter mit dem wässrigen Trägermedium verdünnt werden kann.
30

Bevorzugt ist ein Verfahren, wonach im Anschluss an den ersten Dispergierschritt die Dispersion (O/W- oder W/O-) einer weiteren Dispergierung unter höherem Energieeintrag unterzogen wird, beispielsweise durch Ultraschall-, Hochdruckhomogenisierung oder Strahldispergierung bei Drücken von 2 bis 2500 bar, insbesondere 20 bis 1000 bar, in einer oder mehreren Passagen. Insbesondere können nach diesem Verfahren und geeigneter Temperaturführung Mikrodispersionen erhalten werden mit besonders großer Langzeitstabilität.

10 Die EndEinstellung auf die gewünschten Eigenschaften wie Viskosität, Fließverhalten und Konservierung kann sowohl vor, während oder nach der Dispergierung durch Zugabe der unter Komponente c) genannten Additive erfolgen.

Verwendung:

15 Die erfindungsgemäßen Feststoffpräparationen können einer Vielzahl von Verwendungsmöglichkeiten zugeführt werden, wovon beispielhaft einige aufgezählt seien:

20 Der Ink-Jet-Druck ist an sich bekannt und erfolgt im allgemeinen so, dass die Drucktinte in ein Aufnahmegefäß eines Tintenstrahl-Druckkopfes gefüllt wird und in kleinen Tröpfchen auf das Substrat gesprüht wird. Der Tintenausstoß in Tröpfchenform erfolgt dabei vorzugsweise über einen piezoelektrischen Kristall, eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) oder mechanische Druckerhöhung, wobei Druck auf das Tintensystem ausgeübt wird und so Tintentropfen herausgeschleudert werden. Dabei werden die Tröpfchen aus einer oder mehreren kleinen
25 Düsen gezielt auf das Substrat wie z.B. Papier, Holz, Textilien, Kunststoff oder Metall geschossen. Durch elektronische Aussteuerung werden die einzelnen Tröpfchen auf dem Substrat zu Schriftzeichen oder graphischen Mustern zusammengefasst.

Möglich ist auch ein Verfahren, bei dem mittels elektrostatischer Ablenkung aus einem Tintenstrahl kleinste Volumina in Form von Tropfen auf ein Substrat gebracht werden.

- 5 Eine Methode zur Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen als Drucktinten ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass die Drucktinten unter Tropfenbildung kontinuierlich oder diskontinuierlich auf ein Substrat gesprüht werden. Insbesondere ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung der Tropfen das computergesteuerte thermische oder piezoelektrische Ink-Jet-
10 Druck-Verfahren verwendet wird.

Bevorzugt ist die Verwendung der Drucktinten, dadurch gekennzeichnet, dass als Substrate beschichtete und unbeschichtete Papiere, Fotopapiere, polymere Filme, Folien sowie Textilien, Glas und Metalle verwendet werden.

- 15 Besonders bevorzugt ist die Verwendung der Drucktinten, die dadurch gekennzeichnet ist, dass Papiere für graphische Anwendungen mit Formaten von größer DIN A4 bedruckt werden.

- 20 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Feststoffpräparationen zur Einfärbung von Holzschutzmitteln ist dadurch gekennzeichnet, dass Feststoffpräparationen auf Basis anorganischer oder organischer Pigmente (Komponente a) in wässrige, vorzugsweise chromathaltige oder chromatfreie, anorganische und/oder organische, Imprägnier-salzlösungen unter Rühren und gegebenenfalls Homogenisieren feinteilig dispergiert
25 werden und diese zur Fungizidausrüstung von Hölzern mittels Streich-, Tauch- oder Kesseldruckverfahren eingesetzt werden. Mit den erfindungsgemäßen Feststoffpräparationen wird dabei eine farbige Kennzeichnung der Hölzer erreicht. Im Vergleich zu bisherigen wässrigen Pigmentpräparationen werden egalere Färbungen/ Imprägnierungen und eine tiefergehende Behandlung der Holzoberfläche erzielt.
30 Ferner sind die so eingefärbten Salzlösungen sehr dispersions- und lagerstabil.

Eine weitere Verwendung im Bereich des Materialschutzes, insbesondere Holzschutzes ist dadurch gekennzeichnet, dass erfindungsgemäße Feststoffpräparationen auf Basis von bioaktiven, insbesondere organischen fungiziden Wirkstoffen als Komponente a) in wasser-basierende Bindemittellösungen oder -dispersionen feinteilig mittels der oben genannten Verfahren dispergiert werden. Die erfindungsgemäßen Feststoffpräparationen zeichnen sich dabei durch hohe chemische (z.B. hydrolytische) und physikalische Stabilität in Verbindung mit einer für die Wirkstoffentfaltung sehr guten Feinverteilung aus und sind daher rein wässrigen Formulierungen der Wirkstoffe weit überlegen. Die Wirkstoffe penetrieren außerdem tiefer und dauerhafter in das Holz.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Präparationen auf dem Agrogebiet ist beispielsweise dadurch gekennzeichnet, dass Präparationen auf Basis von bioziden Wirkstoffen als Komponente a) in Wasser durch Rühren, Schütteln, Umpumpen etc. in einer Konzentration von weniger als 10, vorzugsweise weniger als 5 und insbesondere weniger als 2 Gew.-% dispergiert werden und in der Regel durch Pumpen-Spritzen auf Pflanzen- und Anbauflächen ausgebracht werden. Dabei sind die Präparationen sehr gut ökologisch verträglich und in den dargelegten Verdünnungsbereichen mindestens über den Zeitraum der Verwendung – i.A. mehrere Tage – dispersionsstabil.

Beispiel 1: Orange Feststoffpräparation für Holzschutzimprägnierung

| | | | |
|----|----|-------|---|
| 25 | 26 | Teile | des orangen Farbpigmente Irgalith® Orange F2G, Ciba Spezialitätenchemie, C.I. Pigment Orange 34 (Komponente a), |
| | 8 | Teile | eines polymeren Dispergiermittels (Komponente d) Solseperse®13940 der Fa. Zeneca, (chemische Identität?) |
| | 10 | Teile | eines oberflächenaktiven Mittels (Komponente ii) in Kompo- |

nente b)) auf Basis von Laurylalkohol umgesetzt mit im statistischen Mittel 3 Mol Einheiten Ethylenoxid pro Mol Laurylalkohol sowie

56 Teile Isooctyllaurat (Komponente i) in Komponente b)

5

wurden mittels Schnellrührer homogen gemischt und anschließend auf einer Schwingmühle in 25ml Keramikbecher unter Einsatz von 13g Keramikperlen 0,6 bis 1 mm Durchmesser und 10 g der Suspension gemahlen, wobei eine Frequenz von 25 Hz über eine Dauer von 1 Stunde eingehalten wurde. Man erhielt eine unter dem

10 Mikroskop feinverteilte, agglomeratfreie sehr gut fließfähige Suspension mit einer mittl. Partikelgröße von deutlich unter 1 µm.

2,2 Teile dieser Suspension wurden in

97,8 Teilen einer zuvor erstellten homogenen Mischung aus

15 20 Teilen Atlox®4894, einem alkoxylierten Fettalkohol der Fa. ICI als oberflächenaktives Mittel jjj) in dem wässrigen Trägermedium c) und

80 Teilen vollentsalztes Wasser

20 mittels Ultraturrax (1 Minute, ca. 15000 min⁻¹) dispergiert. Man erhielt eine sehr gut lagerstabile homogene Dispersion gleichmäßig pigmentbeladener Öltropfen mit einem mittl. Durchmesser <2µm (mikroskopisch).

7 Teile dieser Dispersion wurden mittels Ultraturrax (15 Sekunden, ca. 15000 min⁻¹) in

25 93 Teile einer 4 %igen wässrigen Verdünnung des Holzschutzsalzkonzentrates Impralit® KDS 4 der Fa. Rütgers Organics, enthaltend Didecylpolyoxethylenammoniumborat, Borsäure und Kupferhydroxydcarbonat, dispergiert.

30

Man erhielt eine gut lagerstabile flockungsfreie Dispersion, die Holz (Kiefer) agglomeratfrei benetzt und tief eindringende Färbungen/Imprägnierungen erlaubt. Gleiches gilt auch für weitere wässrige Verdünnung um den Faktor 5. Im Vergleich zu Salzeinfärbung auf Basis von wässrigen Pigmentpräparationen nach dem Stand der Technik (siehe EP-A-735 109, Beispiel 5) sind die eingefärbten Salzlösungen koloristisch stabiler und färben bei gleichem Farbmittelgehalt gleichmäßiger, stärker und brillanter, insbesondere tiefer.

Beispiel 2: Präparation auf Basis eines organischen bioaktiven Wirkstoffes

10

33 Teile des grobkristallinen Fungizides Tebuconazol (Folicur®, Bayer AG) mit einer Restfeuchte von <1 Gew.-%,

15

2 Teile Ölsäure (reinst, Dispergiermittel Komponente d),
8 Teile eines oberflächenaktiven Mittels (Komponente ii) in Komponente b)) auf Basis von Laurylalkohol umgesetzt mit im statistischen Mittel 3 Mol Einheiten Ethylenoxid pro Mol Laurylalkohol,

20

0,8 Teile hydrophobierte pyrogene Kieselsäure (Aerosil® R972, Degussa-Hüls AG), und
29,5 Teile Isooctyllaurat (Komponente i) in Komponente b)

25

wurden mittels Schnellrührer homogen gemischt und anschließend auf einer 11 offenen Labormühle unter Einsatz Keramikperlen mit 0,6-1mm Durchmesser über 1,5 Stunden gemahlen. Man erhielt eine unter dem Mikroskop feinverteilte, agglomeratfreie, sehr gut fließfähige Suspension mit einer mittl. Partikelgröße von 2 bis 4 µm. Anschließend wurde die Suspension mit

30

2 Teilen des gleichen oberflächenaktiven Mittels und
24,6 Teilen Isooctyllaurat

auf eine Konzentration von 33 Gew.-% Wirkstoff bzw. eine Dichte von ca. 1 g/cm³ eingestellt.

Anschließend werden am Magnetrührer in die Suspension

5

16 Teile einer homogenen Mischung aus
5 Teilen Atlox®4894, einem alkoxylierten Fettalkohol der Fa. ICI als
oberflächenaktives Mittel j)) in dem wässrigen Trägermedium
c) und

10

95 Teilen vollentsalztes Wasser

vorsichtig und homogen eingerührt und anschließend die Feststoffpräparation
mittels Ultraschall über einen Zeitraum von 15 Minuten bei mäßigem
Energieeintrag weiter dispergiert.

15

Man erhielt eine gleichmäßige, eng verteilte Dispersion in einer feststoff-
tragenden diskontinuierlichen Ölphase mit einer mittleren Tropfengröße von
weniger als 50 µm mit guter Lagerstabilität.

20

Die Dispersion ließ sich leicht mit Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-% in
Leitungswasser z.B. durch Schütteln oder Rühren eintragen und ergab dabei
Dispersionen gleichmäßig feststoffbeladener Öltropfen mit einem mittleren
Durchmesser <20µm (mikroskopisch) die sowohl gegen Sedimentation des
Wirkstoffes als auch Aufrahmung einer Ölphase mehr als 3 Tage stabil
waren; in geringem Umfang danach auftretendes öliges Sediment ließ sich
leicht durch Schütteln redispergieren.

25

Diese Feststoffpräparation war insbesondere geeignet zur Ausbringung
mittels landwirtschaftlich üblichen Spritzgeräten bei gleichzeitig guter
ökologischer Verträglichkeit und hoher biologischer Wirksamkeit.

30

Beispiel 3: Präparation auf Basis eines organischen bioaktiven Wirkstoffes

| | | | |
|----|------|-------|---|
| | 33 | Teile | des grobkristallinen Fungizides Tebuconazol (Folicur®, Bayer AG) mit einer Restfeuchte von <1 Gew.-%, |
| 5 | 2 | Teile | Ölsäure (reinst, Dispergiermittel Komponente d), |
| | 8 | Teile | eines oberflächenaktiven Mittels (Komponente ii) in Komponente b)) auf Basis von Laurylalkohol umgesetzt mit im statistischen Mittel 3 Mol Einheiten Ethylenoxid pro Mol Laurylalkohol, und |
| 10 | 30,3 | Teile | Isooctyllaurat (Komponente i) in Komponente b) |

15 wurden mittels Schnellrührer homogen gemischt und anschließend auf einer 11 offenen Labormühle unter Einsatz Keramikperlen mit 0,6-1 mm Durchmesser über 1,5 Stunden gemahlen. Man erhielt eine unter dem Mikroskop feinverteilte, agglomeratfreie, sehr gut fließfähige Suspension mit einer mittleren Partikelgröße von 2-4 µm. Anschließend wurde die Suspension mit

| | | | |
|----|------|--------|---|
| | 2 | Teilen | des gleichen oberflächenaktiven Mittels und |
| 20 | 24,6 | Teilen | Isooctyllaurat |

auf eine Konzentration von 33 Gew.-% Wirkstoff bzw. eine Dichte von ca. 1 g/cm³ eingestellt.

25 Anschließend wurden an einem Dissolver bei niedriger Drehzahl beginnend und im Verlauf der Zugabe des wässrigen Trägermediums bis auf 10 m/s Umfangsgeschwindigkeit steigend in

| | | | |
|----|------|-------------------------|------------------------------|
| | 73,5 | Teile dieser Suspension | |
| 30 | 26,2 | Teile | einer homogenen Mischung aus |

40 Teilen Atlox®4894, einem alkoxylierten Fettalkohol der Fa. ICI als
oberflächenaktives Mittel jjj) in dem wässrigen Trägermedium
c) und

60 Teilen vollentsalztes Wasser

5

sowie

0,3 Teile eines silikonbasierenden Entschäumers

10

eingbracht und bei 10 m/s Umfangsgeschwindigkeit weitere 10 min
dispergiert.

15

Man erhielt eine gleichmäßige, eng verteilte Dispersion feinteiliger Feststoffe
neben einer diskontinuierlichen Ölphase mit einer mittleren Tropfengröße von
weniger als 50 µm mit gegenüber Beispiel 2 weiter verbesserter Lager-
stabilität.

20

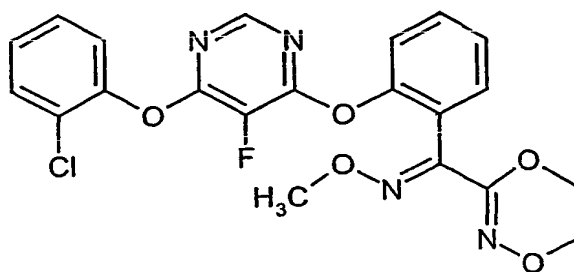
Die Dispersion ließ sich leicht mit Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-% in
Leitungswasser z.B. durch Schütteln oder Rühren eintragen und ergab dabei
homogene Dispersionen (Spritzbrühen), die sowohl gegen Sedimentation des
Wirkstoffes als auch Aufrahmung einer Ölphase mehr als 3 Tage stabil
waren. Die gute Dispersionstabilität der Spritzbrühen wurde auch unter der
Bedingung fortlaufender Scherung und Umpumpen gewahrt.

25

Diese Feststoffpräparation war deshalb besonders geeignet zur Ausbringung
mittels landwirtschaftlich üblichen Spritzgeräten bei gleichzeitig guter ökolo-
gischer Verträglichkeit und hoher biologischer Wirksamkeit.

Beispiel 4: Präparation auf Basis eines organischen bioaktiven Wirkstoffes

33 Teile des grobkristallinen Pflanzenschutzwirkstoffes
3-{1-[-(4-<2-chlorophenoxy>-5-fluoropyrimid-6-yloxy)-
5 phenyl]-1-(methoximino)-methyl}-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin
der Formel



bekannt aus WO-A-97-27189

(Komponente a)

66,7 Teile des wässrigen Trägermediums (Komponente c) auf Basis der
15 %igen wässrigen Lösung (pH 7) eines oberflächenaktiven
Mittels (Komponente j) auf Basis eines ionisch modifizierten
Phenol/Styrolpolyglykoether der Formel (I) hergestellt wie in
Beispiel 10, von DE-A-19 801 759 offenbart und
0,3 Teile eines silikonbasierenden Entschäumers

wurden mittels Schnellrührer homogen gemischt und anschließend auf einer
offenen Labormühle unter Einsatz von Keramikperlen mit 0,6-1mm Durchmesser
über 2 Stunden gemahlen. Man erhielt eine unter dem Mikroskop feinverteilte, agglomera-
ratfreie, sehr gut fließfähige Suspension mit einer mittleren Partikelgröße von 2
µm.

Anschließend wurden an einem Dissolver bei niedriger Drehzahl beginnend und im
Verlauf der Zugabe des organischen Trägermediums bis auf 10 m/s Umfangsge-
schwindigkeit steigend in

- 60,4 Teile obiger wässrigen Suspension
30,1 Teile eines organischen Trägermediums (Komponente b) bestehend aus
85 Teilen Isooctyllaurat (Komponente i)
5 15 Teilen eines oberflächenaktiven Mittels (Komponente ii) in
Komponente b)) auf Basis von Laurylalkohol umgesetzt mit im
statistischen Mittel 3 Mol Einheiten Ethylenoxid pro Mol
Laurylalkohol

- 10 eingebracht und bei 10 m/s Umfangsgeschwindigkeit weitere 10 min
dispergiert.

- 15 Man erhielt eine gleichmäßige, eng verteilte Dispersion feinteiliger Feststoffe
neben einer diskontinuierlichen Ölphase mit einer mittleren Tropfengröße von
weniger als 20 µm mit ausgezeichneter Langzeit-Lagerstabilität.

- 20 Die Dispersion ließ sich leicht mit Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-% in
Leitungswasser z.B. durch Schütteln oder Rühren eintragen und ergab dabei
homogene Dispersionen (Spritzbrühen) die sowohl gegen Sedimentation des
Wirkstoffes als auch Aufrahmung einer Ölphase mehr als 3 Tage stabil
waren. Die gute Dispersionstabilität der Spritzbrühen wurde auch unter der
Bedingung fortlaufender Scherung und Umpumpen gewahrt.

- 25 Diese Feststoffpräparation war deshalb besonders geeignet zur Ausbringung
mittels landwirtschaftlich üblichen Spritzgeräten bei gleichzeitig guter
ökologischer Verträglichkeit und hoher biologischer Wirksamkeit.

Patentansprüche

1. Feststoffpräparationen enthaltend

- 5
- a) eine feste Phase wenigstens einer organischen Wirkstoff-Verbindung,
- b) ein organisches, in Wasser dispergierbares Trägermedium enthaltend ein in Wasser nicht mischbares organisches Lösungsmittel und ein darin gelöstes oberflächenaktives Mittel, das in dem wässrigen Trägermedium c) eine Löslichkeit von $<1,0 \text{ g/l}$, vorzugsweise $<0,1 \text{ g/l}$ bei 20°C besitzt,
- 10
- c) ein wässriges Trägermedium enthaltend ein oberflächenaktives Mittel, das in Wasser eine Löslichkeit von $>10 \text{ g/l}$, insbesondere $>100 \text{ g/l}$ bei 20°C besitzt und
- 15
- d) gegebenenfalls ein Dispergiermittel für die feste Phase in dem organischen Trägermedium.

2. Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend als feste Phase (a) wenigstens eine Wirkstoff-Verbindung mit einer mittleren Partikelgröße (volumenbezogen) von $0,001$ bis 50 , vorzugsweise $0,01$ bis $10 \mu\text{m}$. In einer besonderen Ausführungsform besitzen die feste Phase (a) und das organische Trägermedium (b) zusammen eine physikalische Dichte (g/cm^3), die dem $0,90$ bis $1,1$ fachen, vorzugsweise dem $0,95$ bis $1,05$ fachen und insbesondere dem $0,99$ bis $1,01$ fachen der Dichte des wässrigen Trägermediums (c) entspricht.

20

25

3. Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Feststoffe der Komponente a) eine Löslichkeit in Wasser von weniger als $1,0 \text{ g/l}$ bei 20°C besitzen.

30

4. Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Trägermedium der Komponente b)

5 i) mindestens ein organisches Lösungsmittel mit einem Siedepunkt $>100^{\circ}\text{C}$, das in Wasser eine Löslichkeit von $<1,0\text{ g/l}$ bei 20°C besitzt und

10 ii) mindestens ein natürliches oder synthetisches oberflächenaktives Mittel, das in dem Lösungsmittel (i) eine Löslichkeit von $>10\text{ g/l}$, vorzugsweise $>100\text{ g/l}$ bei 20°C besitzt und in Wasser bzw. dem wässrigen Trägermedium c) eine Löslichkeit von $<1,0\text{ g/l}$, insbesondere $<0,1\text{ g/l}$ bei 20°C besitzt

enthält.

- 15 5. Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend:

a) 0,001 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 10 Gew.-% der festen Phase (Komponente a) bezogen auf die Feststoffpräparation und

20 b) 0,1 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 90 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 60 Gew.-% des organischen Trägermediums (Komponente b) bezogen auf die Feststoffpräparation und

25 c) 0,1 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 90 Gew.-% des wässrigen Trägermediums (Komponente c) bezogen auf die Feststoffpräparation und

30 d) 0 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 60 Gew.-% des Dispergiermittels (Komponente d) bezogen auf den Feststoff der Komponente a).

6. Feststoffpräparationen, enthaltend

- a) eine feste Phase wenigstens eines Pigments und/oder Füllstoffes,
- b) ein organisches in Wasser dispergierbares Trägermedium für die feste Phase, enthaltend ein in Wasser nicht mischbares organisches Lösungsmittel und ein darin lösliches oberflächenaktives Mittel,
- c) ein wässriges Trägermedium enthaltend ein in Wasser vollständig lösliches oberflächenaktives Mittel und
- d) gegebenenfalls ein Dispergiermittel für die feste Phase in dem organischen Trägermedium,

wobei das oberflächenaktive Mittel des wässrigen Trägermediums c) ausgewählt wird aus der Gruppe jjj1) bis jjj10).

jjj1) Oxalkylierungsprodukte, die durch Alkoxylierung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid von Kondensationsprodukten phenolischer OH-gruppenhaltiger Aromaten mit Formaldehyd und NH-funktionellen Gruppen erhältlich sind.

jjj2) Wasserlösliche anorganische Salze, insbesondere Borate, Carbonate, Silikate, Sulfate, Sulfite, Selenate, Chloride, Fluoride, Phosphate, Nitrate und Aluminate der Alkali- und Erdalkalimetalle und anderer Metalle, sowie Ammonium;

jjj3) Polymere, aufgebaut aus wiederkehrenden Succinyl-Einheiten, insbesondere Polyasparaginsäure;

- 5 jjj4) Alkylolamide, Aminoxide, Alkylpolyglykoside, sowie Umsetzungs-
 produkte von Alkylidenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie
 z.B. Fettalkoholen, wobei das Alkoxylat bevorzugt wenigstens eine
 Propylenoxid-Einheit enthält; Fettaminen, wobei das Alkoxylat bevor-
 zugt wenigstens eine Propylenoxid-Einheit enthält; Fettsäuren, wobei
 das Alkoxylat wenigstens eine Propylenoxid-Einheit enthält;
 Phenolen, Alkylphenolen, wobei das Alkoxylat wenigstens eine
 Propylenoxid-Einheit enthält; Carbonsäureamiden und Harzsäuren;
- 10 jjj5) oxalkylierte Acetylendiole und -glykole sowie oxalkylierte Phenole,
 insbesondere Phenol/Styrol-Polyglykolether der Formel I) und/oder II)
 worin n eine Zahl von 14 bis 120 bedeutet oder entsprechend ionisch
 modifizierte Phenol/Styrol-Polyglykolether der Formel I) oder II).
- 15 jjj6) nichtionische polymere oberflächenaktive Mittel aus der Gruppe der
 Homo- und Copolymerisate, Pfropf- und Pfropfcopolymerisate sowie
 statistische und lineare Blockcopolymerisate, insbesondere wasserlös-
 liche Block- und Blockcopolymere auf Basis von Ethylen- und/oder
 Propylenoxid und wasserlösliche Block- und Blockcopolymere von
20 Ethylen- und/oder Propylenoxid auf bifunktionellen Aminen.
- jjj7) anionische oberflächenaktive Mittel aus der Gruppe der Alkylsulfate,
 Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinatamide,
 Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate und
25 Taurate.
- jjj8) anionische oberflächenaktive Mittel aus der Gruppe der sog.
 Dispergiermittel, insbesondere Kondensationsprodukte, die durch Um-
 setzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerung von Alkylidenoxid
 und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxy-
30 gruppen in Sulfogruppen oder Halbestern der Maleinsäure, Phthalsäure

oder Bernsteinsäure erhältlich sind, Sulfobernsteinsäureester, Alkylbenzolsulfonate, sowie Salze der Polyacrylsäuren, Polyethylensulfonsäuren, Polystyrolsulfonsäure, Polymethacrylsäuren, Polyphosphorsäuren.

5

jjj9) ligninische Verbindungen, vor allem Ligninsulfonate, z.B. solche, die nach dem Sulfit- oder Kraft-Verfahren gewonnen werden. Vorzugsweise handelt es sich um Produkte, die zum Teil hydrolysiert, oxidiert, propoxyliert, sulfoniert, sulfomethyliert oder disulfoniert und nach bekannten Verfahren fraktioniert werden, z.B. nach dem Molekulargewicht oder nach dem Sulfonierungsgrad. Auch Mischungen aus Sulfit- und Kraftligninsulfonaten sind gut wirksam. Besonders geeignet sind Ligninsulfonate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von größer 1000 bis 100 000, einem Gehalt an aktivem Ligninsulfonat von mindestens 80 % und vorzugsweise mit niedrigem Gehalt an mehrwertigen Kationen. Der Sulfonierungsgrad kann in weiten Grenzen variieren.

10

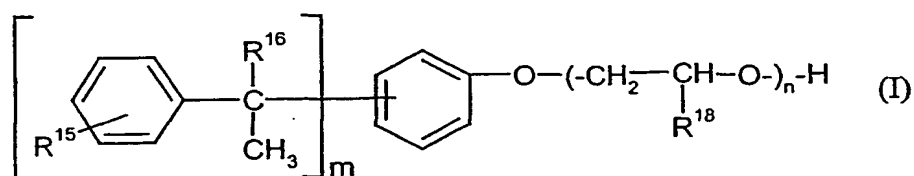
15

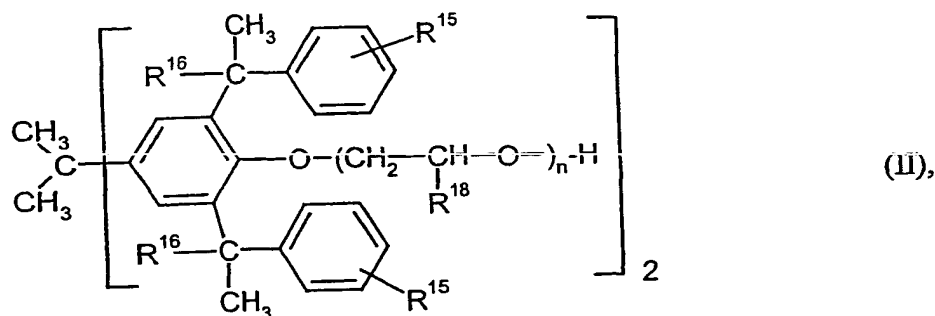
jjj10) amphotere oberflächenaktive Mittel wie Betaine und Ampholyte, insbesondere Glycinate, Propionate und Imidazoline.

20

7. Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das oberflächenaktive Mittel des wässrigen Trägermediums der Komponente c) oxalkylierte Phenole, insbesondere Phenol/Styrol-Polyglykolether der Formel I) und II) oder entsprechend ionisch modifizierte Phenol/Styrol-Polyglykolether sind

25





in denen

5

R^{15} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

R^{16} für Wasserstoff oder CH_3 steht,

10

R^{17} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder Phenyl bedeutet,

m eine Zahl von 1-4 bedeutet,

15

n eine Zahl von 14-120 bedeutet,

20

R^{18} für jede durch n indizierte Einheit gleich oder verschieden ist und für Wasserstoff, CH_3 oder Phenyl steht, wobei im Falle der Mitankwesenheit von CH_3 in den verschiedenen $-(CH_2-CH(R^{18})-O)-$ -Gruppen in 0 bis 60 % des Gesamtwertes von n R^{18} für CH_3 und in 100 bis 40 % des Gesamtwertes von n R^{18} für Wasserstoff steht und wobei im Falle der Mitankwesenheit von Phenyl in den verschiedenen $-(CH_2-CH(R^{18})-O)-$ -Gruppen in 0 bis 40 % des Gesamtwertes von n R^{18} für Phenyl und in 100 bis 60 % des Gesamtwertes von n R^{18} für Wasserstoff steht.

25

8. Verfahren zur Herstellung der Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1 oder 6, in dem der jeweilige Feststoff (a) in dem organischen Trägermedium (b) feinverteilt (dispergiert) und gegebenenfalls stabilisiert wird, und gegebenenfalls anschließend entweder die erhaltene Suspension in dem wässrigen Trägermedium (c) dispergiert wird, oder das wässrige Trägermedium (c) in die Suspension (a+b) in Form einer Emulsion feinverteilt und stabil eingebracht wird.
- 10 9. Verwendung der Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1 oder 6 zum Ink-Jet-Druck dadurch gekennzeichnet, dass die Feststoffpräparation in ein Aufnahmegefäß eines Tintenstrahl-Druckkopfes gefüllt wird und in kleinen Tröpfchen auf ein Substrat gesprüht wird.
- 15 10. Verwendung der Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1 oder 6 als Farbmittel zur Einfärbung und Kennzeichnung von Hölzer insbesondere in Verbindung mit Fungizidausrüstung von Hölzern mittels Streich-, Tauch- oder Kesseldruckverfahren.
- 20 11. Verwendung der Feststoffpräparation gemäß Anspruch 1 als Materialschutz, insbesondere Holzschutz oder auf dem Agrogebiet durch Auftragen der Feststoffpräparation auf Holz oder auf Pflanzen- und Anbauflächen, oder auf dem pharmazeutischen Gebiet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

/EP 01/06059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N25/04 C09B67/20 C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A01N C09B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 564 147 A (OLIVETTI & CO SPA) 6 October 1993 (1993-10-06) page 3 & US 5 358 555 A 25 October 1994 (1994-10-25) cited in the application --- | 1,8,9 |
| X | US 5 362 707 A (FIARD JEAN-FRANCOIS ET AL) 8 November 1994 (1994-11-08) column 1, line 51 - column 3, line 16 column 7, line 12 - line 17 column 5, line 10 - line 27 --- | 1,6,11 |
| X | EP 0 514 769 A (HOECHST AG) 25 November 1992 (1992-11-25) page 5, line 42; tables IA,,IB claims --- -/-- | 1,6 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 November 2001

Date of mailing of the international search report

29/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/06059

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 697 171 A (ROHM & HAAS) 21 February 1996 (1996-02-21) example 1 ----- | 1,6,8,11 |
| X | WO 00 07444 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH ; PATEL SMITA (GB); KNEEBONE GRAHAM (G) 17 February 2000 (2000-02-17) examples ----- | 1,6,8,11 |
| P,X | WO 01 17345 A (CLARIANT GMBH) 15 March 2001 (2001-03-15) page 12, line 14 - line 17; claim 1; example 7 ----- | 1,6,11 |
| A | DE 36 31 558 A (HOECHST AG) 31 March 1988 (1988-03-31) page 3, line 62 - page 4, line 13 ----- | 1,6,8,11 |
| A | WO 99 45780 A (MONSANTO CO) 16 September 1999 (1999-09-16) page 7, line 6 - page 8, line 7 ----- | 1,6,8,11 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 01/06059

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0564147 | A | 06-10-1993 | IT 1259375 B | 12-03-1996 |
| | | | DE 69318465 D1 | 18-06-1998 |
| | | | DE 69318465 T2 | 14-01-1999 |
| | | | EP 0564147 A1 | 06-10-1993 |
| | | | JP 6025574 A | 01-02-1994 |
| | | | US 5358555 A | 25-10-1994 |
| US 5362707 | A | 08-11-1994 | FR 2670086 A1 | 12-06-1992 |
| | | | AT 122534 T | 15-06-1995 |
| | | | AU 642788 B2 | 28-10-1993 |
| | | | AU 8825991 A | 11-06-1992 |
| | | | CA 2057303 A1 | 11-06-1992 |
| | | | DE 69109833 D1 | 22-06-1995 |
| | | | DE 69109833 T2 | 07-12-1995 |
| | | | DK 490782 T3 | 24-07-1995 |
| | | | EP 0490782 A1 | 17-06-1992 |
| | | | ES 2072585 T3 | 16-07-1995 |
| | | | JP 4290803 A | 15-10-1992 |
| EP 0514769 | A | 25-11-1992 | AT 142422 T | 15-09-1996 |
| | | | AU 647268 B2 | 17-03-1994 |
| | | | AU 1626292 A | 26-11-1992 |
| | | | CA 2068826 A1 | 19-11-1992 |
| | | | CS 9201472 A3 | 16-12-1992 |
| | | | DE 59207085 D1 | 17-10-1996 |
| | | | DK 514769 T3 | 10-02-1997 |
| | | | EP 0514769 A1 | 25-11-1992 |
| | | | ES 2092593 T3 | 01-12-1996 |
| | | | GR 3021209 T3 | 31-12-1996 |
| | | | JP 5132406 A | 28-05-1993 |
| | | | SK 279082 B6 | 03-06-1998 |
| | | | US 5518991 A | 21-05-1996 |
| | | | ZA 9203542 A | 30-12-1992 |
| EP 0697171 | A | 21-02-1996 | BR 9503267 A | 23-04-1996 |
| | | | CA 2153638 A1 | 13-01-1996 |
| | | | CN 1120887 A | 24-04-1996 |
| | | | EP 0697171 A1 | 21-02-1996 |
| | | | JP 8067603 A | 12-03-1996 |
| | | | TR 960773 A2 | 21-10-1996 |
| | | | ZA 9505348 A | 12-01-1996 |
| WO 0007444 | A | 17-02-2000 | AU 5047699 A | 28-02-2000 |
| | | | BR 9912698 A | 09-10-2001 |
| | | | CN 1320016 T | 31-10-2001 |
| | | | EP 1100328 A1 | 23-05-2001 |
| | | | WO 0007444 A1 | 17-02-2000 |
| WO 0117345 | A | 15-03-2001 | WO 0117345 A1 | 15-03-2001 |
| DE 3631558 | A | 31-03-1988 | DE 3631558 A1 | 31-03-1988 |
| | | | AT 131002 T | 15-12-1995 |
| | | | AU 599701 B2 | 26-07-1990 |
| | | | AU 7847687 A | 24-03-1988 |
| | | | CA 1302106 A1 | 02-06-1992 |
| | | | CZ 9104091 A3 | 14-07-1993 |
| | | | DE 3751627 D1 | 18-01-1996 |
| | | | DK 485787 A | 18-03-1988 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 01/06059

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 3631558 | A | EP 0261492 A2 | 30-03-1988 |
| | | ES 2082741 T3 | 01-04-1996 |
| | | HU 44894 A2 | 30-05-1988 |
| | | IL 83914 A | 12-05-1991 |
| | | JP 2593886 B2 | 26-03-1997 |
| | | JP 63083001 A | 13-04-1988 |
| | | SK 409191 A3 | 06-04-1994 |
| | | US 5074905 A | 24-12-1991 |
| | | ZA 8706954 A | 21-03-1988 |
| WO 9945780 | A | 16-09-1999 | |
| | | AU 739286 B2 | 11-10-2001 |
| | | AU 2994199 A | 27-09-1999 |
| | | BR 9908696 A | 21-11-2000 |
| | | CN 1300184 T | 20-06-2001 |
| | | HU 0100862 A2 | 28-06-2001 |
| | | WO 9945780 A1 | 16-09-1999 |
| | | US 6165939 A | 26-12-2000 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 01/06059

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N25/04 C09B67/20 C09D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N C09B C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 0 564 147 A (OLIVETTI & CO SPA) 6. Oktober 1993 (1993-10-06) Seite 3 & US 5 358 555 A 25. Oktober 1994 (1994-10-25) in der Anmeldung erwähnt --- | 1,8,9 |
| X | US 5 362 707 A (FIARD JEAN-FRANCOIS ET AL) 8. November 1994 (1994-11-08) Spalte 1, Zeile 51 - Spalte 3, Zeile 16 Spalte 7, Zeile 12 - Zeile 17 Spalte 5, Zeile 10 - Zeile 27 --- | 1,6,11 |
| X | EP 0 514 769 A (HOECHST AG) 25. November 1992 (1992-11-25) Seite 5, Zeile 42; Tabellen IA,,IB Ansprüche --- -/- | 1,6 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. November 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | EP 0 697 171 A (ROHM & HAAS) 21. Februar 1996 (1996-02-21) Beispiel 1 ---- | 1,6,8,11 |
| X | WO 00 07444 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH ; PATEL SMITA (GB); KNEEBONE GRAHAM (G) 17. Februar 2000 (2000-02-17) Beispiele ---- | 1,6,8,11 |
| P,X | WO 01 17345 A (CLARIANT GMBH) 15. März 2001 (2001-03-15) Seite 12, Zeile 14 - Zeile 17; Anspruch 1; Beispiel 7 ---- | 1,6,11 |
| A | DE 36 31 558 A (HOECHST AG) 31. März 1988 (1988-03-31) Seite 3, Zeile 62 -Seite 4, Zeile 13 ---- | 1,6,8,11 |
| A | WO 99 45780 A (MONSANTO CO) 16. September 1999 (1999-09-16) Seite 7, Zeile 6 -Seite 8, Zeile 7 ----- | 1,6,8,11 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06059

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|--|--|
| EP 0564147 | A | 06-10-1993 | IT 1259375 B DE 69318465 D1 DE 69318465 T2 EP 0564147 A1 JP 6025574 A US 5358555 A | 12-03-1996 18-06-1998 14-01-1999 06-10-1993 01-02-1994 25-10-1994 |
| US 5362707 | A | 08-11-1994 | FR 2670086 A1 AT 122534 T AU 642788 B2 AU 8825991 A CA 2057303 A1 DE 69109833 D1 DE 69109833 T2 DK 490782 T3 EP 0490782 A1 ES 2072585 T3 JP 4290803 A | 12-06-1992 15-06-1995 28-10-1993 11-06-1992 11-06-1992 22-06-1995 07-12-1995 24-07-1995 17-06-1992 16-07-1995 15-10-1992 |
| EP 0514769 | A | 25-11-1992 | AT 142422 T AU 647268 B2 AU 1626292 A CA 2068826 A1 CS 9201472 A3 DE 59207085 D1 DK 514769 T3 EP 0514769 A1 ES 2092593 T3 GR 3021209 T3 JP 5132406 A SK 279082 B6 US 5518991 A ZA 9203542 A | 15-09-1996 17-03-1994 26-11-1992 19-11-1992 16-12-1992 17-10-1996 10-02-1997 25-11-1992 01-12-1996 31-12-1996 28-05-1993 03-06-1998 21-05-1996 30-12-1992 |
| EP 0697171 | A | 21-02-1996 | BR 9503267 A CA 2153638 A1 CN 1120887 A EP 0697171 A1 JP 8067603 A TR 960773 A2 ZA 9505348 A | 23-04-1996 13-01-1996 24-04-1996 21-02-1996 12-03-1996 21-10-1996 12-01-1996 |
| WO 0007444 | A | 17-02-2000 | AU 5047699 A BR 9912698 A CN 1320016 T EP 1100328 A1 WO 0007444 A1 | 28-02-2000 09-10-2001 31-10-2001 23-05-2001 17-02-2000 |
| WO 0117345 | A | 15-03-2001 | WO 0117345 A1 | 15-03-2001 |
| DE 3631558 | A | 31-03-1988 | DE 3631558 A1 AT 131002 T AU 599701 B2 AU 7847687 A CA 1302106 A1 CZ 9104091 A3 DE 3751627 D1 DK 485787 A | 31-03-1988 15-12-1995 26-07-1990 24-03-1988 02-06-1992 14-07-1993 18-01-1996 18-03-1988 |

INTERNATIONALER RESEARCH-BERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Patentsymbol

PCT/EP 01/06059

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 3631558 A | | EP 0261492 A2 | 30-03-1988 |
| | | ES 2082741 T3 | 01-04-1996 |
| | | HU 44894 A2 | 30-05-1988 |
| | | IL 83914 A | 12-05-1991 |
| | | JP 2593886 B2 | 26-03-1997 |
| | | JP 63083001 A | 13-04-1988 |
| | | SK 409191 A3 | 06-04-1994 |
| | | US 5074905 A | 24-12-1991 |
| | | ZA 8706954 A | 21-03-1988 |
| WO 9945780 A | 16-09-1999 | AU 739286 B2 | 11-10-2001 |
| | | AU 2994199 A | 27-09-1999 |
| | | BR 9908696 A | 21-11-2000 |
| | | CN 1300184 T | 20-06-2001 |
| | | HU 0100862 A2 | 28-06-2001 |
| | | WO 9945780 A1 | 16-09-1999 |
| | | US 6165939 A | 26-12-2000 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)